

HANS PLIENINGER, MANFRED SCHACH VON WITTENAU
und BERNHARD KIEFER

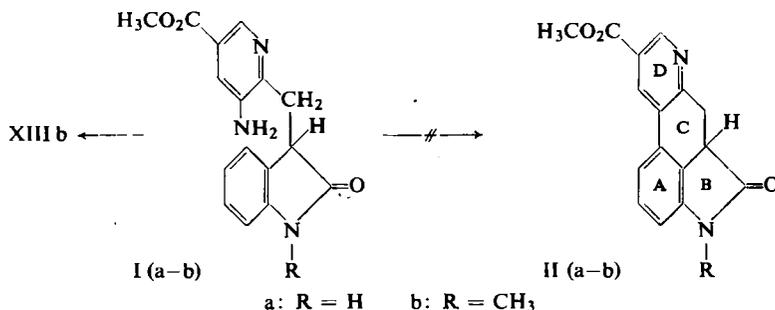
Untersuchungen in der Oxindolreihe

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Juni 1958)

Oxindolderivate der Formel III und IIIa gehen leicht in die Siebenringlactone IX und IXa über. Mit Hydrazin entstehen hieraus die Hydrazide V und Va, die nach Curtius zu den Aminen Ia und Ib abgebaut werden. Cyclisierungsversuche bei Ib führten unter Dehydrierung zu XIII b.

Wie in der vorangehenden Mitteilung gezeigt wurde¹⁾, entstehen Dihydro-benzochinolinderivate, wenn man entsprechend substituierte Aminopyridinabkömmlinge diazotiert und mit Kupfer behandelt. Diese Cyclisierung sollte auf Oxindole vom Typ Ia oder Ib übertragen werden, wobei man tetracyclische Verbindungen der Konstitution IIa und IIb erwarten durfte. Eine Überführung solcher im Ring C hydroaromatischer Verbindungen in Derivate der Lysergsäure scheint möglich, nachdem die schonende Verwandlung von Oxindolen in Indole²⁾ und die partielle Reduktion von *N*-Alkylpyridinium-Derivaten beschrieben worden ist³⁾. Zur Synthese der Amine



Ia und Ib gingen wir von Halbestern III und IIIa aus, die mit vorzüglichen Ausbeuten beim Hydrieren der Kondensationsprodukte aus Isatin bzw. *N*-Methylisatin mit 2-Methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-dimethylester entstehen⁴⁾.

Der Abbau der Carboxylgruppe zur Aminogruppe gelang nicht über die Säurechloride, da sich diese aus III und IIIa nicht darstellen ließen.

Dagegen führte ein Umweg über Verbindungen zum Ziel, die aus III und IIIa mit Acetanhydrid in guter Ausbeute entstehen.

Nach allen Eigenschaften kommen diesen, in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unlöslichen Verbindungen die Strukturen der Siebenringlactone IX und IXa zu.

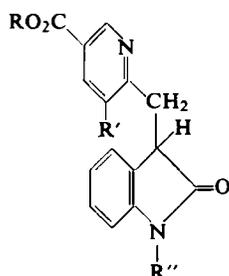
¹⁾ H. PLIENINGER und M. SCHACH VON WITTENAU, Chem. Ber. 91, 1905 [1958].

²⁾ H. PLIENINGER und G. WERST, Angew. Chem. 70, 272 [1958].

³⁾ J. J. PANOUSE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 260 [1951].

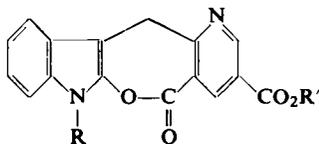
⁴⁾ H. PLIENINGER, M. SCHACH VON WITTENAU und B. KIEFER, Chem. Ber. 91, 1898 [1958].

Ringschluß der Carboxylgruppe zum Oxindolstickstoff scheidet aus sterischen Gründen aus. Bei der *N*-Methyl-Verbindung IIIa ist eine solche Lactambildung ohnehin nicht möglich.

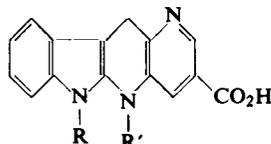


III: R = CH ₃ ;	R' = CO ₂ H;	R'' = H
IIIa: R = CH ₃ ;	R' = CO ₂ H;	R'' = CH ₃
IV: R = H;	R' = CO ₂ H;	R'' = CH ₃
V: R = CH ₃ ;	R' = CO·NH·NH ₂ ;	R'' = H
Va: R = CH ₃ ;	R' = CO·NH·NH ₂ ;	R'' = CH ₃
VI: R = CH ₃ ;	R' = NH·CO ₂ CH ₂ ·C ₆ H ₅ ;	R'' = H
Vla: R = CH ₃ ;	R' = NH·CO ₂ CH ₂ ·C ₆ H ₅ ;	R'' = CH ₃
VII: R = CH ₃ ;	R' = NH·COCH ₃ ;	R'' = H
VIII: R = CH ₃ ;	R' = N·COCH ₃ ;	R'' = H
	NO	

Zum Lacton IX kommt man auch, wenn man versucht, die Estersäure III nach R. SCHWYZER und Mitarbb.⁵⁾ in einen „aktivierten Ester“ zu verwandeln.

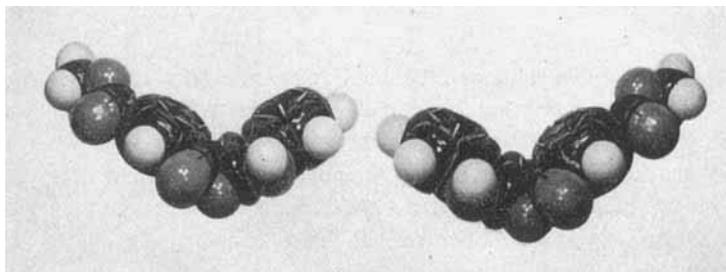


IX: R = H; R' = CH ₃
IXa: R = CH ₃ ; R' = CH ₃
X: R = CH ₃ ; R' = H



XI: R = H; R' = H
XIa: R = CH ₃ ; R' = H
XII: R = CH ₃ ; R' = COCH ₃

Die Lactone zeigen im Kalottenmodell eine spannungsfreie, gewinkelte Form. Sie leiten sich von der richtigen „2-Hydroxy-indol-Form“ ab, die normalerweise nicht beobachtet wird. Nach Untersuchungen von P. L. JULIAN, J. PIKL und F. E. WANTZ⁶⁾ liegen Oxindole in der Lactamform vor, wie das auch kürzlich⁷⁾ für „Hydroxypyrrole“ nachgewiesen werden konnte. Erst in jüngster Zeit sind *O*-Acyl-Derivate des 3-Phenyl-



Abbild. 1

Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle der beiden Spiegelbildisomeren des Siebenringlactons IX

⁵⁾ R. SCHWYZER, M. FEURER, B. ISELIN und H. KÄGI, *Helv. chim. Acta* **38**, 80 [1955].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 2026 [1935].

⁷⁾ H. PLIENINGER und M. DECKER, *Liebigs Ann. Chem.* **598**, 198 [1956].

oxindols beschrieben worden, die jedoch nur dann entstehen, wenn der Stickstoff bereits acyliert ist⁸⁾. In unserem Fall bewirkt die besonders günstige Lage der Carboxylgruppe gegenüber der Lactam-carbonylgruppe deren Ringschluß zum Lacton.

Die Lactone IX und IXa zeigen Molekülasymmetrie. Wie aus der Abbild. 1 hervorgeht, gibt es von der Verbindung IX zwei Modelle, die nicht zur Deckung zu bringen sind und sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die gewinkelte Form ist, wenigstens im Modell, vollständig starr, und ein Umklappen in die andere Konfiguration scheint nicht möglich. Die Asymmetrie ist hierbei im starren, nicht ebenen Bau des Siebenringlactons begründet.

Durch den folgenden Versuch konnten wir diese neuartige Form *) von Atropisomerie wahrscheinlich machen: Das Lacton IXa wurde durch Verseifung in die Dicarbonsäure IV aufgespalten, die beim Kochen mit Acetanhydrid die Lactonsäure X liefert. In einem Gemisch Dimethylformamid/Wasser wurde aus dieser Säure ein Chinidinsalz mit Drehung $[\alpha]_D^{25}$: +86,4° zur Kristallisation gebracht. Vorerst wurde dieses Salz nicht bis zur optischen Reinheit umkristallisiert. Das Salz wurde mit verd. Salzsäure in der Kälte zerlegt und das zurückgewonnene Lacton optisch untersucht. Es zeigt eine schwach negative Drehung $[\alpha]_D^{25}$: -6,9°, die beim Umkristallisieren oder nach der alkalischen Hydrolyse verschwindet.

Die Lactone verhalten sich wie Enol-lactone; beim Kochen mit Methanol öffnet sich der Lactonring unter Bildung des Dimethylesters. Mit Hydrazin-hydrat in der Kälte entstehen die Hydrazide V und Va, aus denen über die Azide die Benzylurethane VI und VIa gewonnen werden. Die meisten der am Stickstoff unsubstituierten Verbindungen dieser Reihe treten in zwei Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten auf. Die IR-Spektren der beiden Modifikationen sind jeweils identisch, so daß an der chemischen Identität kein Zweifel besteht.

Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure bilden sich aus den Urethanen VI und VIa neben Benzylbromid in guter Ausbeute schön kristallisierte Verbindungen, denen nach Analyse und Eigenschaften die Strukturen XI und XIa · 2HBr zukommen dürften. Diese Salze sublimieren oberhalb 200°. Beim Zusatz von Wasser verwandeln sie sich sofort in braune amorphe Produkte.

Behandelt man XIa mit Acetanhydrid/Natriumacetat, so gelingt die Isolierung einer schwach gelben Verbindung der wahrscheinlichen Konstitution XII.

Die katalytische Hydrierung des Benzylurethans VI führt zum Amin Ia, das Ausgangspunkt zahlreicher, bisher negativ verlaufener Cyclisierungsversuche war. Bei der Diazotierung des farblosenamins Ia in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung färbt sich die Mischung gelb. Das Reaktionsgemisch enthält ein Diazoniumsalz, wie aus der Farbreaktion mit β -Naphthol und aus der Umsetzung mit Piperidin zum Triazen hervorgeht, jedoch scheint die Diazotierung nicht einheitlich zu verlaufen

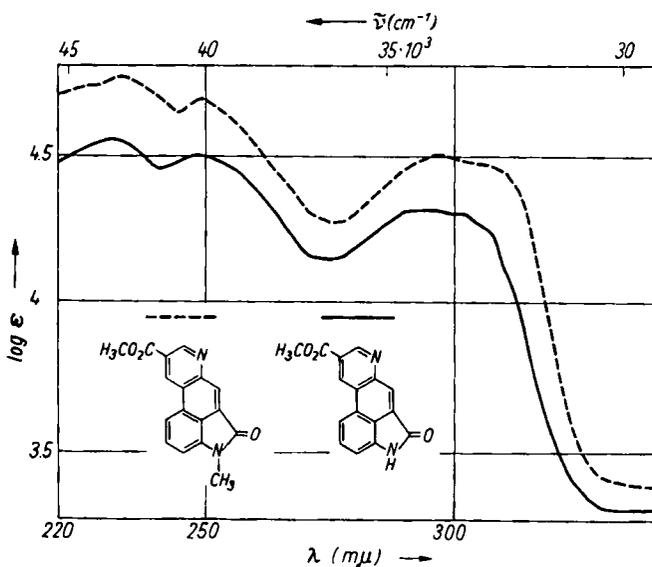
⁸⁾ J. M. BRUCE und F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. [London] 1957, 4789.

*) Es ist geplant, dieses und ähnliche Lactone bis zur optischen Reinheit aufzutrennen und damit den hier geschilderten Versuch zu erhärten. In einer späteren Arbeit sollen die theoretischen Grundlagen insbesondere der Zusammenhang mit ähnlichen bisher beschriebenen Konstellationsisomeren (L. V. DVORKEN, R. B. SMYTH und K. MISLOW, J. Amer. chem. Soc. 80, 486 [1958]) behandelt werden.

(die Ausbeute an Triazen ist schlecht). Bei der Zersetzung der Diazoniumsalzlösung mit frisch gefälltem Kupfer erhält man Reaktionsprodukte, die in der Kälte in Natronlauge löslich, also phenolisch sind und die nicht näher untersucht wurden. Cyclisierungsversuche über das *N*-Nitroso-acetamid (VIII) waren erfolglos⁹⁾.

Günstigere Ergebnisse erzielt man, wenn man von der am Oxindolstickstoff methylierten Base Ib ausgeht. Nach Diazotierung und Zersetzung mit Kupfer erhält man hierbei zum großen Teil in Natronlauge unlösliche Reaktionsprodukte. Löst man diese in sehr wenig Benzol, so kristallisiert eine gelbe Verbindung der Summenformel $C_{17}H_{12-14}N_2O_3$ aus. Die gelbe Farbe spricht für eine vollaromatische Struktur, d. h. eine tetracyclische Verbindung, bei der der Ring C ebenfalls aromatisch vorliegt (XIIIb). Dafür spricht auch der Befund, daß diese Verbindung sich beim Erhitzen mit Palladium in Tetralin nicht verändert.

Das UV-Spektrum der Verbindung (s. Abbild. 2) stimmt fast vollständig überein mit demjenigen einer von F. C. UHLE und W. A. JACOBS¹⁰⁾ schon früher auf anderem Wege dargestellten Verbindung der Formel XIIIa, die sich gegenüber der unseren nur durch das Fehlen einer *N*-Methylgruppe unterscheidet.



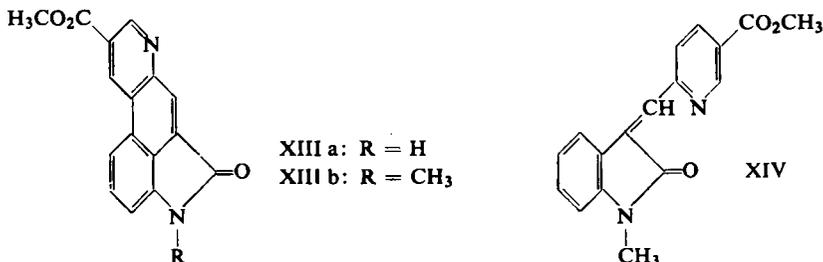
Abbild. 2. UV-Spektren des Lactams XIIIa (—) und des Lactams XIIIb (-----)

Offenbar ist unter dem oxydierenden Einfluß der Diazonium-Gruppe oder des entstandenen Radikals nach dem Ringschluß eine Dehydrierung des neu gebildeten Rings C erfolgt. Daß bei derartigen Cyclisierungen Dehydrierung stattfinden kann,

⁹⁾ Näheres über diese Versuche und die dabei erhaltenen Verbindungen $C_{18}H_{13}N_3O_3$, $C_{18}H_{15}N_4O_4$ und $C_{18}H_{18}N_5O_5$ ist aus der Dissertat. M. SCHACH VON WITTENAU, Univ. Heidelberg 1957, zu entnehmen.

¹⁰⁾ J. org. Chemistry 10, 76 [1945].

beobachteten schon D. H. HEY und J. M. OSBOND bei der Synthese des 5,6-Dihydrobenzo[f]chinolins¹¹⁾. In unserem Fall begünstigt die Oxindolstruktur die Dehydrierung maßgeblich. Um auszuschließen, daß es sich bei unserem Reaktionsprodukt um eine Verbindung handelt, bei der unter Dehydrierung des Moleküls die Aminogruppe gegen Wasserstoff ersetzt wurde, haben wir die Verbindung XIV dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt um 40° tiefer und das UV-Spektrum ist mit λ_{\max} 270 m μ ($\log \epsilon = 4.6$) deutlich verschieden von dem des Cyclisierungsprodukts.



Herrn Dr. F. C. UHLE danken wir für die Überlassung einer Probe der Verbindung XIIIa, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für Beihilfen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-[Oxindolyl-(3)-methyl]-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-methylester-(5) (III): 6.1 g der durch Kondensation von *Isatin* mit 2-Methyl-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-dimethylester dargestellten ungesättigten Säure⁴⁾ werden mit 3.1 ccm Triäthylamin in 250 ccm Methanol bei Gegenwart von 20 g Raney-Nickel hydriert. Nach 1 Stde. ist die anfänglich tiefrote Lösung fast farblos. Es wird filtriert, auf 30 ccm eingeeengt und mit 3.75 g Oxalsäure in 30 ccm Wasser angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wird nach 12 Stdn. abgesaugt. Ausb. 86 % d. Th. Schmp. 162° oder 198° (aus Methanol/Wasser).

C₁₇H₁₄N₂O₅ (326.3) Ber. C 59.30 H 4.68 N 8.14 OCH₃ 9.01
 Gef. C 59.51 H 4.46 N 8.70 OCH₃ 9.15

2-[(N-Methyl-oxindolyl-(3))-methyl]-pyridin-dicarbonssäure-(3.5)-methylester-(5) (IIIa): Die Hydrierung der entsprechenden am Oxindolstickstoff methylsubstituierten Estersäure⁴⁾ liefert in der gleichen Weise IIIa in 86-proz. Ausb. Schmp. 183–185° (aus Methanol/Wasser).

C₁₈H₁₆N₂O₅ (340.3) Ber. C 63.53 H 4.74 N 8.23 OCH₃ 9.12
 Gef. C 63.56 H 4.96 N 8.18 OCH₃ 9.37

Lacton IX: 10 g III werden in 80 ccm Acetanhydrid 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 12stdg. Aufbewahren bei 0° werden die farblosen Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 94 % d. Th. Schmp. 256°.

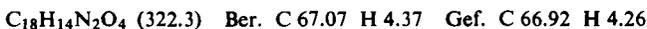
C₁₇H₁₂N₂O₄ (308.3) Ber. C 66.23 H 3.93 N 9.09 OCH₃ 9.09
 Gef. C 66.42 H 3.83 N 8.72 OCH₃ 9.15

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 3164.

Dimethylester (entspr. III): 1 g des *Lactons IX* wird in 10 ccm *Methanol* 5 Min. auf 40° erwärmt, wobei der Dimethylester vom Schmp. 156° auskristallisiert.



Lacton IXa: Die Lactonisierung wird vorgenommen, indem man 34 g der *Estersäure IIIa* unter Feuchtigkeitsausschluß mit 150 ccm *Acetanhydrid* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt 20 Stdn. bei 0° stehen und kühlt noch 1 Stde. auf -20° ab. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen wird aus Eisessig umkristallisiert, wobei man 30.5 g (95 % d. Th.) einer farblosen Verbindung vom Schmp. 229–231° erhält.

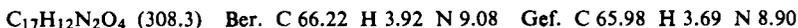


2-[(N-Methyl-oxindolyl-(3))-methyl]-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) (IV): 15 g *IXa* werden mit 400 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei das Lacton unter Gelbfärbung in Lösung geht. Die noch heiße Lösung wird filtriert und mit Salzsäure auf p_{H} 2 angesäuert. Der ausgefallene farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 14 g einer Säure vom Schmp. 226–228°. Bei der Schmelze spaltet sich Wasser ab, und die Probe kristallisiert erneut, um bei 312° erneut zu schmelzen.

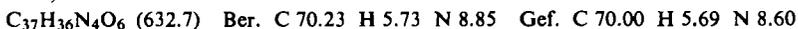


0.322 g IV in 50 ccm *Methanol* verbrauchen bei der Titration 18.2 (ber. 18.7) ccm $n/10$ NaOH.

Lactonsäure X: 14 g IV werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 140 ccm reinem *Acetanhydrid* 1/2 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach längerem Stehenlassen bei 0° saugt man die farblosen Kristalle ab und kristallisiert aus Eisessig um. Man erhält 7.4 g einer Säure vom Schmp. 312–320° (ab 250° Sublimation).

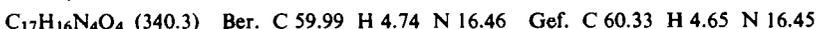


Chinidinsalz von X: 2.35 g X werden in 30 ccm wasserfreiem Dimethylformamid in der Hitze gelöst und unterhalb von 0° mit einer Lösung von 2.5 g *Chinidin* in 30 ccm Dimethylformamid vereinigt. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung fügt man 60 ccm kaltes Wasser. Nach 2 Stdn. saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und trocknet über P₂O₅. Ausb. 3.13 g. Schmp. 231–234°. 2.5 g des Chinidinsalzes werden wiederum in 40 ccm Dimethylformamid gelöst, auf -10° abgekühlt, filtriert und mit 40 ccm kaltem Wasser versetzt. Nach 1/2 stdg. Stehenlassen bei 20° saugt man die Kristalle ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 0.1 Torr über P₂O₅. Schmp. 231–234°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: +86.4° ($c = 0.5$, in wasserfreiem Dimethylformamid).



Zersetzung des Chinidinsalzes: 1.1 g des vorstehenden Salzes wird in 50 ccm Dimethylformamid unter Erwärmen auf 80° gelöst, auf -10° abgekühlt und mit 70 ccm kalter $n/2$ HCl vermischt. Nach 15 Min. saugt man die farblosen Kristalle ab und wäscht gründlich mit Wasser nach, bis die Mutterlauge keine Farbreaktion auf Chinidin mehr gibt. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: -6.9° ($c = 0.5$, in wasserfreiem Dimethylformamid).

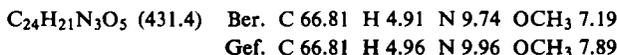
Hydrazid V: 11.2 g des *Lactons IX* werden unterhalb von 5° zu einer Mischung aus 200 ccm *Methanol* und 10 ccm *Hydrazinhydrat* gegeben und geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Man dampft i. Vak. in der Kälte auf 50 ccm ein und versetzt mit 50 ccm Wasser. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Ausb. 90 % d. Th. Schmp. 203° oder 186° (aus wäbr. *Methanol*).



Hydrazid Va: Ein Gemisch von 450 ccm Methanol und 6.94 g 88.2-proz. *Hydrazinhydrat* wird auf 0° abgekühlt und 20 g feinst gepulvertes *Lacton IXa* eingetragen. Beim Schütteln unter Kühlen auf 5–10° fällt innerhalb 1 Stde. das Hydrazid vollständig aus. Nach weiterem 1/2stdg. Stehenlassen bei 0° wird der weiße Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet. Man erhält 15.6 g einer farblosen Verbindung vom Schmp. 168–170° (aus Methanol).

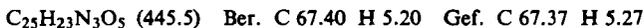


Benzylurethan VI: 7 g *V* werden in 150 ccm 2*n* HCl gelöst. Durch Zugabe von Eis wird die Lösung unterhalb 0° gehalten und die Lösung von 1.5 g *Natriumnitrit* in wenig Wasser bei starkem Rühren tropfenweise zugesetzt. Nach 5 Min. werden 30 g Ammoniumacetat zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das *Azid* wird i. Hochvak. über P₂O₅ getrocknet. 6 g des Azids werden mit 60 ccm absol. Toluol und 6 ccm absol. *Benzylalkohol* 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Lösung verfärbt sich über Rot nach Orange. Die in der Kälte ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und aus wäbr. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 73 % d. Th. Schmp. 165°. Manchmal erscheint die Verbindung, besonders aus Essigester, mit dem Schmp. 181°.

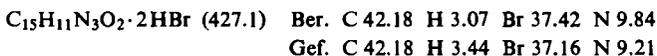


Benzylurethan VIa: 15.6 g *Va* werden in 330 ccm 2*n* HCl bei 0° gelöst, filtriert und unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3.3 g *Natriumnitrit* in 33 ccm Wasser tropfenweise zugefügt. Nach 5 Min. puffert man mit Ammoniumacetat auf *p*_H 5. Das farblose *Azid* wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über P₂O₅ bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. 14.5 g.

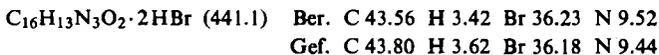
14.5 g trockenes *Azid* werden mit einem Gemisch von 145 ccm absol. Toluol und 14.5 ccm absol. *Benzylalkohol* übergossen und unter Feuchtigkeitsausschluß 30 Min. auf 90° erhitzt. Die schwach rot gefärbte Lösung wird i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende Öl mit Methanol versetzt und durch Reiben zur Kristallisation gebracht. Ausb. 62% d. Th. Schmp. 144–147° (aus Methanol).



Spaltung der Urethane VI und VIa mit Bromwasserstoffsäure: Kocht man *VI* in 48-proz. Bromwasserstoffsäure 2 Min., so löst es sich unter Entwicklung von CO₂. Nach kurzer Zeit kristallisiert ein gelblicher Niederschlag (wahrscheinlich *XI* entsprechend) aus, der nicht weiter gereinigt werden kann. Schmp. 230°.



Die entsprechende Umsetzung, ausgehend von *VIa*, führt zu einer Verbindung (wahrscheinlich *XIa* entsprechend), die ab 180° sublimiert und sich über 270° zersetzt.



Acetat XII: 300 mg wasserfreies *Natriumacetat* werden in 5 ccm Eisessig nach Zugabe von 300 mg des *Dihydrobromids* von *XIa* mit 10 ccm *Acetanhydrid* auf 60° erwärmt, wobei sich die Lösung infolge teilweiser Zersetzung dunkel färbt. Man erhitzt noch etwa 2 Min. auf dem Dampfbad und filtriert sofort von den dunklen Flocken ab. Die nach dem Abkühlen ausgefallene gelbe krist. Substanz wird abgesaugt, in Eisessig gelöst und zur Entfernung des *Natriumacetats* in kaltes Wasser gegossen. Die in Wasser unlösliche Verbindung wird ab-

gesaugt, über P_2O_5 getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Zers. $330-336^\circ$ (Röhrchen), subl. ab 200° . Die Substanz ist löslich in $2n$ NaOH.

$C_{18}H_{15}N_3O_3$ (321.3) Ber. N 13.08 Gef. N 13.75

3-Amino-2-[oxindolyl-(3)-methyl]-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (1a): Durch eine Lösung von 4 g VI in 100 ccm Tetrahydrofuran wird nach Zugabe von 0.9 g Palladium-Mohr so lange reiner Wasserstoff unter starkem Turbinieren mit einem Vibrator geleitet, bis im Abgas kein CO_2 mehr nachgewiesen werden kann. Die Lösung wird vom Katalysator, der mehrmals verwendet werden kann, abdekantiert und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 73 % d. Th. Schmp. 201° .

$C_{16}H_{15}N_3O_3$ (297.3) Ber. C 64.64 H 5.09 N 14.14 Gef. C 64.61 H 5.10 N 14.39

Acetat von 1a: 5 g Ia werden 3 Min. mit 15 ccm Acetanhydrid zum Sieden gebracht. In der Kälte fallen farblose Kristalle aus, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen bei 225° schmelzen.

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. $COCH_3$ 12.69 Gef. $COCH_3$ 13.00

Triazen aus 1a: 310 mg des Amins Ia werden in 25 ccm $2n$ HCl unter Eiskühlung mit einer Lösung von 95 mg Natriumnitrit diazotiert. Nach 15 Min. wird die Lösung langsam in ein Gemisch von 30 ccm Piperidin, 60 ccm Wasser und 14 g Kaliumcarbonat eingetragen, wobei eine rote Farbe auftritt. Die Lösung wird 2mal mit Chloroform ausgeschüttelt und dieses mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Chloroformlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Bei der Zugabe von wenig Methanol kristallisiert eine Verbindung vom Schmp. 185° aus. Ausb. 15 % d. Th.

$C_{21}H_{23}N_5O_3$ (393.4) Ber. C 64.11 H 5.89 N 17.80 Gef. C 64.75 H 5.42 N 17.95

3-Amino-2-[(N-methyl-oxindolyl-(3))-methyl]-pyridin-carbonsäure-(5)-methylester (1b): 3.5 g VIa werden in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und Palladium-Mohr aus 1 g $PdCl_2$ zugegeben. Durch diese Lösung wird unter kräftiger Durchmischung mit einem Vibromischer so lange reiner Wasserstoff geleitet, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, der Rest des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 90 % d. Th. farblose Nadeln vom Schmp. $183-185^\circ$.

$C_{17}H_{17}N_3O_3$ (311.3) Ber. C 65.59 H 5.50 N 13.50 OCH_3 9.96
Gef. C 65.21 H 5.46 N 13.39 OCH_3 10.43

Lactam des 7-Methylamino-6-carboxy-benzo[f]chinolin-carbonsäure-(2)-methylesters (XIIIb): 2 g fein gepulvertes Ib werden unter Rühren in 150 ccm $2n$ H_2SO_4 von 0° eingetragen, wobei das Sulfat ausfällt. Die Suspension wird durch Eintropfen einer Lösung von 0.5 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert und die so erhaltene gelbe Lösung in der Kälte filtriert. Nun wird frisch bereitete Kupferpaste (aus 10 g Kupfersulfat) eingetragen und mittels eines Vibromischers homogenisiert. Nach 15 min. Rühren bei 2° erwärmt man noch $1/2$ Stde. auf 20° . Wenn kein Diazoniumsalz mehr nachgewiesen werden kann, puffert man mit Natriumacetat auf p_H 5 ab und extrahiert die Lösung 3 mal mit Essigester. Der Essigester wird filtriert, zur Entfernung der Phenole 2 mal mit $2n$ NaOH ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Essigesterlösung wird i. Vak. eingedampft. Man erhält ein gelbes Öl, das in 5 ccm Benzol gelöst wird. Nach 24stdg. Stehenlassen bei $5-10^\circ$ haben sich 55 mg gelbe Nadeln abgeschieden, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. $230-231^\circ$, subl. ab 150° .

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ (292.3) Ber. C 69.85 H 4.13 N 9.58
Gef. C 69.9, 69.7 H 4.38, 4.62 N 9.25

Darstellung von XIV: 5.5 g *N-Methylisatin* und 4 g *6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)* werden gemischt und unter Rühren 10 Min. auf 200° erlitzt, wobei gegen 190° unter Aufschäumen Wasser abgespalten wird. Das Kondensationsprodukt wird 2mal aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 5 g. Schmp. 274–277° (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$ (280.3) Ber. C 68.55 H 4.31 N 9.99 Gef. C 67.89 H 4.09 N 10.00

2 g der oben beschriebenen Säure werden in 500 ccm *Methanol* eingetragen und unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird das Methanol i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und auf ammoniakalisches Eiswasser gegossen. Das angefallene gelbrote Produkt wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Gelbrote Nadeln, Schmp. 191–192°, subl. ab 160°.

$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294.3) Ber. C 69.37 H 4.79 N 9.52 OCH_3 10.55
Gef. C 69.09 H 4.70 N 9.60 OCH_3 10.57

ROBERT SCHWARZ und KLAUS SCHOELLER

Zur Kenntnis der Silicophosphorsäure-Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 20. Juni 1958)

Bildung und Verhalten von Silicophosphorsäure-Derivaten werden untersucht. Im besonderen wird gezeigt, daß Phosphorsäure-ester durch Monokieselsäure-abkömmlinge wie Silanole und Alkoxysilane unter Entstehung von Verbindungen mit der typischen $\equiv Si-O-P<(O)$ -Gruppe gespalten werden.

Im Zusammenhang mit in den letzten Jahren von R. SCHWARZ und Mitarbb.¹⁾ durchgeführten Arbeiten zum Silikoseproblem interessierte uns die Frage, ob Monokieselsäure in der Lage ist, mit organischen Derivaten der Phosphorsäure, insbesondere Estern, im Sinne einer Umesterung zu reagieren. Diese Frage gab den Anstoß zu einer Bearbeitung des Gebietes der organischen Silicophosphorsäure-Derivate mit der charakteristischen Gruppierung $\equiv Si-O-P<(O)$.

Diese Stoffklasse ist noch jung und ziemlich wenig bearbeitet. Erst 1944 stellte R. O. SAUER²⁾ die erste Verbindung dieser Art, das Tris-trimethylsilyl-phosphat $[(CH_3)_3SiO]_3PO$ durch Umsetzung von Hexamethyldisiloxan mit Diphosphorpentoxyd dar. M. G. WORONKOW³⁾ dehnte diese Methode auf Disiloxane mit den organischen Resten $-C_2H_5$ bis $-C_4H_9$ aus. L. MALATESTA⁴⁾ erhielt durch Einwirkung von Triäthylbromsilan auf Triäthylphosphit über eine nicht faßbare Verbindung des dreiwertigen Phosphors einen Silylester der Äthylphosphorsäure. Praktische Bedeutung als Antischaummittel für Mineralöle sollen nach CH. E.

¹⁾ R. SCHWARZ und E. BARONETZKY, *Angew. Chem.* **68**, 573 [1956].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 [1944]. ³⁾ C. **1956**, 9150.

⁴⁾ *Gazz. chim. ital.* **80**, 527 [1950].