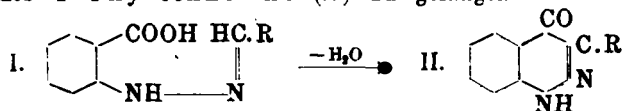


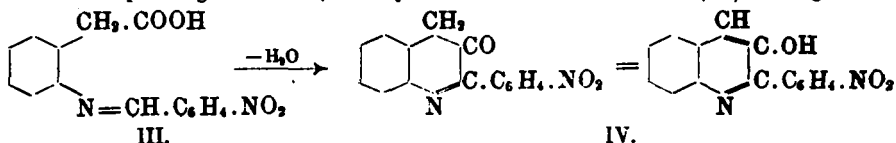
224. A. Kliegl und Adolf Schmalenbach: β -Oxy-chinolin-Derivate aus den *N*-Benzalverbindungen der *o*-Aminophenyl-essigsäure?

(Eingegangen am 4. April 1923.)

Wir haben versucht, von [*N* ^{β} -Alkyliden-*o*-hydrazino]-benzoesäuren (I) ausgehend durch intramolekulare Wasserabspaltung zu Derivaten des 4-Oxy-cinnolins (II) zu gelangen:

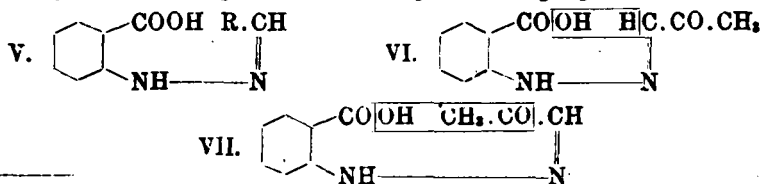


Als Versuchsobjekte dienten uns die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd, *o*- und *m*-Nitro-benzaldehyd, sowie *o*-Chlor-benzaldehyd mit *o*-Hydrazino-benzoesäure. Es war aber weder durch Erhitzen der Säuren, noch durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln zu dem gewünschten Ziel zu gelangen. Diese Mißerfolge mußten überraschen, nachdem P. Neber¹⁾ gefunden hatte, daß die *N*-[*o*-Nitro-benzal]-[*o*-amino-phenyl]-essigsäure (III) beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in ein β -Oxy-chinolin-Derivat (IV) übergeht:



Wir zogen zunächst in Betracht, daß der Widerstand, den unsere Versuchsobjekte dem Ringschluß entgegensetzten, in ihrer Konfiguration begründet sein könnte. Bekanntlich sind bei allen Verbindungen, die wie die Aldehyd-hydrazone und Anile nach dem Typus $\begin{smallmatrix} x \\ > \end{smallmatrix} \text{C:N.z}$ gebaut sind, zwei geometrisch isomere Formen denkbar; nur die *cis*-Form (I) der Aldehyd-Derivate der *o*-Hydrazino-benzoesäuren, bei der Carboxylgruppe und aliphatisches Benzal-Wasserstoffatom sich räumlich nahe sind, kann der intramolekularen Wasserabspaltung befähigt sein. Man könnte sich demnach versucht sehen, das verschiedene Verhalten der [o-Nitro-benzal]-[o-amino-phenyl]-essigsäure und der [Benzal-*o*-hydrazino]-benzoesäuren durch die Annahme zu erklären, daß in der ersteren eine *cis*-Form vorliegt, während die letzteren die *trans*-Konfiguration (V) besitzen.

Um diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir das Brenztraubenaldehyd-Derivat der *o*-Hydrazino-benzoesäure in die Untersuchung mit einbezogen. Denn wenn sich der gewünschte Ringschluß überhaupt bewerkstelligen läßt, so war zu erwarten, daß hier beide Formen, die eine (VI) unter Wasserabspaltung, die andere (VII) unter Abgabe von Essigsäure, dem Ringschluß zugänglich sein würden.



¹⁾ B. 55, 830, 838 [1922].

Die Brenztraubenaldehyd-*o*-hydrazon-benzoesäure (Methylglyoxal-*o*-hydrazon-benzoesäure) kann leicht aus Acetessigsäure und diazotierter Anthranilsäure analog der Darstellung des Phenyl-hydrazons des Brenztraubenaldehyds durch Japp und Klingemann²⁾ gewonnen werden: 33 g Acetessigester werden in einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 560 ccm Wasser aufgelöst. Dazu gibt man nach 24-stündigem Stehen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure eine Diazoniumsalz-Lösung aus 33,5 g Anthranilsäure, 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19), einer entsprechenden Menge Wasser und einer 17 g Natriumnitrit enthaltenden Nitrit-Lösung. Darauf wird mit einer konz. wäßrigen Lösung von Natriumacetat essigsauer gemacht; es setzt Kohlensäure-Entwicklung ein, und das Hydrazon scheidet sich ab. Die Ausscheidung wird nach 3-stündigem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist in warmem Alkohol leicht löslich; sie krystallisiert aus der heißen Lösung beim Erkalten in langen, gelben, verfilzten Nadeln aus. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnen die an der Glaswand anliegenden Teilchen etwas über 200° unter Braunfärbung zusammenzusintern; schließlich sintert die ganze Masse und zersetzt sich unter Gasentwicklung in der Nähe von 215°, je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung früher oder später.

0.1978 g Subst.: 0.4206 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃N₂. Ber. C 58.23, H 4.89.

Gef. » 58.01, » 5.09³⁾.

Aber auch bei der Brenztraubenaldehyd-*o*-hydrazon-benzoesäure schlugen alle Versuche, den Ringschluß zu erzielen, fehl. Demnach ist es unwahrscheinlich, daß die räumlichen Verhältnisse der Grund für das Ausbleiben der Wasserabspaltung bei den Aldehyd-*o*-hydrazonbenzoesäuren sind.

²⁾ A. 247, 217 [1888].

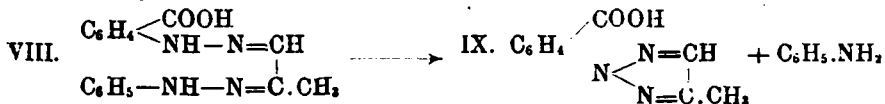
³⁾ Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung haben wir das Osazon (VIII) dargestellt: Eine heiß bereitete Lösung von 2 g Aldehyd-hydrazon-benzoesäure wurde mit 1.2 g Phenyl-hydrazin versetzt und zur Krystallisation gestellt. Gelbe Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können; sie färben sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen über 200° braun und schmelzen in der Nähe von 215° unter Zersetzung.

0.1590 g Subst.: 0.3766 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂N₄. Ber. C 64.84, H 5.44.

Gef. » 64.62, » 5.35.

In Berührung mit konz. Salzsäure färbt sich die Substanz rotgelb, beim Liegen an der Luft kehrt aber die ursprüngliche rein gelbe Farbe wieder. In heißem Eisessig löst sich das Osazon zunächst glatt auf, bei einigem Kochen der Lösung geht es analog dem Verhalten des Brenztraubenaldehyd-osazons von Japp und Klingemann (l.c.) unter Abspaltung von Anilin in 1-[*o*-Benzoesäure]-3-methyl-oxotriazol (IX) über, das in Eisessig sehr schwer löslich ist und sich infolgedessen als feinkrystallinisches Pulver absetzt, vielfach starkes Stoßen der Lösung verursachend.



Die Substanz ist in Alkohol, Chloroform, Benzin und Benzol fast unlöslich, auch von heißem Nitro-benzol wird sie nur sehr schwer aufgenommen. Wir haben uns deshalb darauf beschränkt, das Rohprodukt zur Bereitung von Analysesubstanz mit Eisessig auszukochen und nach dem Filtrieren mit Alkohol auszuwaschen. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung ab etwa 240° dunkel und schmilzt schließlich unter Zersetzung von ca. 275° ab.

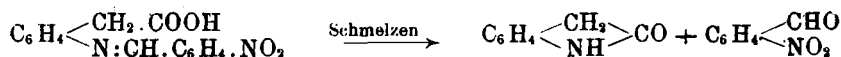
0.1685 g Subst.: 0.3663 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 59.09, H 4.47.

Gef. » 59.31, » 4.68.

Es fehlt hier offenbar dem aliphatischen Benzal-Wasserstoffatom die nötige Beweglichkeit. Auch bei den Benzal-anthranilsäuren⁴⁾ ist eine analoge intramolekulare Wasserabspaltung bis jetzt nicht beobachtet worden. Da nun aber zwischen den Benzaldehyd-*o*-hydrazon-benzoesäuren, den Benzal-anthranilsäuren und den *N*-Benzalverbindungen der *o*-Amino-phenyl-essigsäure eine weitgehende konstitutionelle Ähnlichkeit besteht und nicht einzusehen ist, welche konstitutionellen Umstände dem aliphatischen Wasserstoffatom des Benzalrestes der Nitrobenzal-*o*-aminophenyl-essigsäuren eine besondere Beweglichkeit verleihen könnten, so kamen wir zu dem Schluß, daß die beim Erhitzen dieser Verbindungen eintretende Wasserabspaltung anders gedeutet werden muß, als es von P. Neber geschehen ist, zumal der Auffassung der Anhydrierungsprodukte als Oxychinolin- bzw. Chinolon-Derivate bei der einzigen näher beschriebenen *o*-Nitrophenyl-Verbindung auch noch die Empfindlichkeit der Substanz gegen Alkali, das Fehlen salzbildender Eigenschaften und die intensive Farbe entgegensteht.

Schmilzt man [o-Nitro-benzal]-[o-amino-phenyl]-essigsäure so vorsichtig, daß eine Wasserdampf-Entwicklung nicht oder kaum eintritt, und nimmt man hierauf die erkaltete Schmelze in Äther auf, so lassen sich dem Äther durch wäßriges Bisulfit reichliche Mengen *o*-Nitro-benzaldehyd entziehen, der beim Erwärmen des Bisulfit-Auszuges mit essigsaurem Phenyl-hydrazin als Phenyl-hydrazon ausfällt. Die Benzal-Verbindung spaltet also beim Schmelzen zunächst *o*-Nitro-benzaldehyd ab; das zweite Produkt des Zerfalls kann nichts anderes sein als Oxindol:



Die bei dem Schmelzversuch aus 1 g Benzalverbindungen erhaltenen 0.3 g *o*-Nitrobenzal-phenylhydrazon entsprechen einem Zerfall von mindestens 27.7% Benzalverbindung in *o*-Nitro-benzaldehyd und Oxindol. Um uns zu vergewissern, daß unser Versuchsmaterial frei von *o*-Nitro-benzaldehyd war, und daß die Benzalverbindung unter den in Betracht kommenden Bedingungen durch Bisulfit-Lösung nicht in Aldehyd und *o*-Amino-phenylessigsäure gespalten wird, haben wir in gleicher Weise wie bei der Untersuchung der Schmelze nichtgeschmolzenes Material mit Äther und Bisulfit behandelt. Wir erhielten dabei aber nur Spuren von *o*-Nitrobenzal-phenylhydrazon. Dagegen konnte *o*-Nitro-benzaldehyd wieder in reichlicher Menge nachgewiesen werden, nachdem wir die Benzalverbindung in Xylol gelöst und die Lösung etwa 10 Min. im Sieden erhalten hatten. Der Zerfall der Benzalverbindung in *o*-Nitro-benzaldehyd und Oxindol tritt also in wesentlichem Maße beim Erhitzen mit Lösungsmitteln auch schon unterhalb der Schmelztemperatur der Substanz ein.

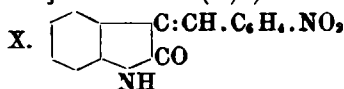
Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich Oxindol beim Zusammenschmelzen mit *o*-Nitro-benzaldehyd mit diesem unter Wasseraustritt zu derselben Verbindung kondensiert, die P. Neber durch Erhitzen von [o-Nitro-benzal]-[o-amino-phenyl]-essigsäure bzw. durch Zusammenschmelzen von *o*-Aminophenyl-essigsäure mit *o*-Nitro-benzaldehyd erhalten und als Anhydrierungsprodukt der [o-Nitro-benzal]-[o-amino-phenyl]-essigsäure aufgefaßt hat:

1 g Oxindol und 1 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden zusammen im Ölbad auf 120° (Thermometer in Bad) erhitzt. Die Reaktion verlief unter lebhafter Wasserdampf-Entwicklung. Bereits nach 15 Min. war die Schmelze ganz zu einer gelbroten Krystallmasse erstarrt; sie wurde in heißem Eisessig aufgenommen. Beim Erkalten

⁴⁾ H. Wolf, M. 31, 905 [1910]; Ekeley, Dean und Clinton, Am. Sec. 34, 161 [1912], 35, 282 [1913].

der Lösung schied sich das Kondensationsprodukt in orangefarbenen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig zwischen 226 und 227° schmolzen. Eine Mischprobe mit der fraglichen nach P. Neber hergestellten Substanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Das vermeintliche Anhydrierungsprodukt der *N*-[*o*-Nitro-benzal]-*o*-[amino-phenyl]-essigsäure entsteht demnach sekundär aus den Spaltprodukten dieser Verbindung, Oxindol und *o*-Nitro-benzaldehyd, und kann nichts anderes sein als 3-[*o*-Nitro-benzal]-oxindol (X)⁵⁾



225. Hans Pringsheim und Kurt Goldstein: Zur Charakterisierung der »Polyamylosen«. (Beiträge zur Chemie der Stärke, VIII.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1923.)

In der Charakterisierung der Polyamylosen sind noch einige Fragen offen; bisher ist uns der völlig überzeugende Beweis, daß die β -Hexaamylose ein Dimeres der Triamylose, und die α -Hexaamylose ein Trimeres der Diamylose ist, noch nicht gelungen, zumindestens hält Karrer²⁾ an der Behauptung fest, daß die Hexa- und die Triamylose identische Substanzen seien, während er die aus dem Acetylprodukt der α -Hexaamylose abgeleitete Molekulargröße³⁾ nicht als definitiv anerkennen will.

Durch die Methylierung der drei genannten Anhydrozucker gelangten wir zu Derivaten, welche sich für die Molekulargewichts-Bestimmungen als geeignet erwiesen. Im Gegensatz zum Acetylierungsversuch ist es uns nämlich bei der β -Hexaamylose gelungen, bei der Methylierung das Molekül zu erhalten, so daß wir zwei miteinander vergleichbare Methylo-Derivate der zur Diskussion stehenden Substanzen in den Händen hatten: die methylierte β -Hexaamylose gab uns bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol richtig stimmende Werte; in demselben Lösungsmittel fielen die Werte bei der methylierten Triamylose um ca. 25% zu hoch aus, bei der Verwendung von Phenol gelangten wir jedoch zu mit der Theorie übereinstimmenden Molekulargrößen. Ebenso hat uns die Bestimmung des Molekulargewichts der methylierten α -Hexaamylose die Auffassung dieses Körpers als trimärer Diamylose bestätigt.

An anderer Stelle⁴⁾ wurden die verschiedenen Beobachtungen zusammengestellt, welche für und gegen die Identität der β -Hexaamylose und

⁵⁾ Wir haben erst nach Abschluß dieser Versuche davon Kenntnis erhalten, daß P. Neber die Kondensation von Oxindol mit *o*-Nitro-benzaldehyd unter anderen Versuchsbedingungen — in alkoholischer Lösung mittels Piperidins — schon durchgeführt hat (Habilitationsschrift, Tübingen 1921), allerdings ohne gewahr zu werden, daß das auf diesem Wege erhaltene [o-Nitro-benzal]-oxindol mit dem Schmelzprodukt der *N*-[o-Nitro-benzal]-*o*-[amino-phenyl]-essigsäure identisch ist. — S. a. E. Kirchner, C. 1923, I 945.

¹⁾ VII. Mitteilung: B. 55, 1446 [1922]. ²⁾ B. 55, 2854 [1922].

³⁾ H. Pringsheim und Persch, B. 55, 1428 [1922].

⁴⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Auflage, Berlin (J. Springer, 1923), S. 168.