

Schmieren in Lösung. Nach einigen Min. langem Kochen wird heiß filtriert; nach Erkalten scheidet sich das 6-Methyl-chromonol in langen Nadeln aus, der Rest wird ausgeäthert; das einfache Chromonol muß in seiner Gesamtmenge ausgeäthert werden. Die ätherische Lösung wird mit reiner 1-n. Natronlauge mehrfach ausgezogen und durch Ansäuern der Auszüge das Chromonol gefällt. Ausbeute 50–70% d. Th. Reinigen durch Krystallisieren aus Methanol (farblose Nadeln) oder Vakuum-Sublimation (kleine derbe Pyramiden). Schmp. des Chromonols 181° (ebenso Misch-Schmp. mit Präparat von Arndt und Källner), des 6-Methyl-chromonols 175°.

Analyse des letzteren:

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68.2, H 4.6. Gef. C 68.1, H 4.8.

Chlorierung der Chromonole.

2-Chlor-chromonol: Chromonol wurde mit der 5-fachen Menge reinen Sulfurylchlorids zuerst im Wasserbade, zum Schluß im Vakuum bis zur Trockne abgedampft. Der Rückstand krystallisierte aus Eisessig, Methanol oder Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 208°, die sich in verd. Lauge mit gelber Farbe lösen. Der gleiche Stoff wurde durch erschöpfende Behandlung mit Chlor in Chloroform, sowie durch 5-stdg. Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Rohr auf 120° erhalten.

$C_9H_5O_3Cl$. Ber. C 55.0, H 2.6, Cl 18.1. Gef. C 55.2, H 2.8, Cl 18.3.

2-Chlor-6-methyl-chromonol: Wurde entsprechend aus 6-Methyl-chromonol erhalten. Bei Behandlung des Chromonols mit Sulfurylchlorid im Einschlußrohr entstand eine etwas schmierige Masse, aus der das Chlor-chromonol durch Krystallisieren aus heißem Wasser isoliert wurde (das wäßrige Filtrat gab durch Ausäthern usw. etwas nicht krystallisierbares Öl, das brenzlich-kresol-artig roch). Aus Methanol oder Benzol farblose Nadeln, Schmp. 192°.

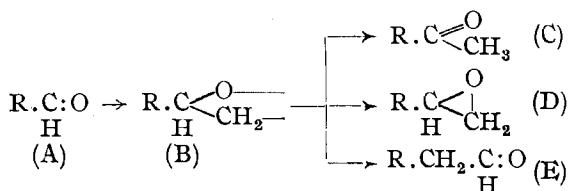
$C_{10}H_7O_3Cl$. Ber. C 57.0, H 3.4, Cl 16.9. Gef. C 56.9, H 3.4, Cl 16.9.

4. F. Arndt, B. Eistert und W. Ender: Synthesen mit Diazo-methan, VI.: Über die Reaktion von Ketonen und Aldehyden mit Diazo-methan.

(Eingegangen am 23. November 1928.)

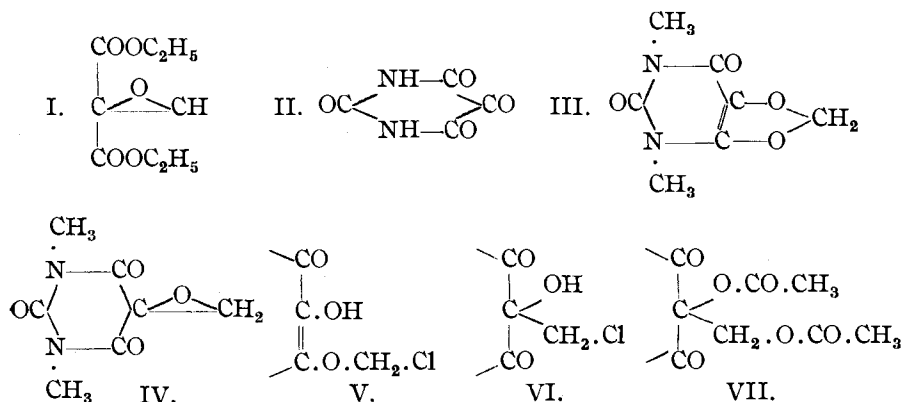
In unserer Mitteilung IV¹⁾ über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Reaktion, die von einem Aldehyd (A) zu dem Äthylenoxyd (D) führt, auch bei Ketonen zu erwarten sei, vorausgesetzt, daß das Keton-Carbonyl durch Substituenten in entsprechender Weise beeinflußt sei wie das Aldehyd-Carbonyl in den äthylenoxyd-liefernden Aldehyden; d. h. also, daß solche Reaktion in erster Linie bei den ausgesprochen hydrat-bildenden Ketonen zu erwarten sei. Ferner wurde a. a. O. bereits erwähnt, daß diese Erwartung durch Versuche mit Oxo-malonester und Mesoxalsäure-ester bestätigt worden sei. Oxo-malonester verhält sich genau wie Chloral: d. h. er addiert Diazo-

¹⁾ Mittel. IV: B. 61, 1121 [Mai 1928].



methan in exothermer Reaktion zunächst ohne Stickstoff-Entwicklung, die erst beim Wegdampfen des Äthers eintritt, während sein Hydrat, der Mesoxalsäure-ester, sich wie Chloral-Hydrat verhält, d. h. sofort lebhaft Stickstoff entwickelt. Das Hauptprodukt der Reaktion ist in beiden Fällen das gleiche, nämlich der erwartete *asymm.* Äthylenoxyd-dicarbon säure-ester I, der durch Anlagerungs-Reaktionen (Chlorhydrin, Diacetyl-glykol) charakterisiert wurde. Allerdings gelang es nicht, die Anlagerungsprodukte völlig rein zu erhalten.

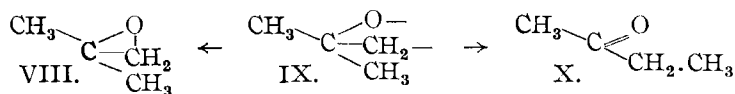
Ebenso wie der Ester der Oxo-malonsäure bzw. Mesoxalsäure verhält sich auch ihr Ureid, das Alloxan (II). Hier hatten schon Biltz und Paetzold²⁾ festgestellt, daß neben der Methylierung der beiden Stickstoff-atome noch ein drittes CH₂ in die Molekel eintritt; sie betrachteten das Produkt als einen Methylen-äther der Formel III. Nach unserer Auffassung ist es das Äthylenoxyd IV³⁾. So erklärt sich sehr gut die Anlagerung von Chlorwasserstoff, die nach Biltz und Paetzold zu Formel V führen sollte, während sie nunmehr als Bildung des Chlorhydrins VI erscheint. Die für Äthylenoxyde charakteristische Anlagerung von Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von etwas Ferrichlorid führt zu dem Diacetyl-glykol VII.



²⁾ H. Biltz und Paetzold, A. **433**, 86 [1923].

³⁾ Diese Änderung der Auffassung bezieht sich zunächst nicht auf diejenigen Stoffe, die aus wirklichen 1,2-Diketonen (zu denen die Derivate der Oxo-malonsäure ja nicht gehören) mit Diazo-methan entstehen. Die von Nierenstein aus *o*-Chinonen, von Biltz und Paetzold aus Benzil erhaltenen Stoffe können, vorbehaltlich weiterer Untersuchung, nach wie vor als Methylen-äther gelten. Der Stoff aus Benzil lagert auch keinen Chlorwasserstoff an.

Auch über ein drittes Beispiel, das Isatin, lag die unten mitzuteilende Untersuchung vor, als eine kürzlich erschienene Abhandlung von Meerwein⁴⁾ uns zu alsbaldiger Bekanntgabe unserer Versuche und weiteren Pläne zwang. Meerwein zeigt am Beispiel des Acetons, daß auch einfachste Ketone mit Diazo-methan zu reagieren vermögen, wenn Katalysatoren zugegen sind; als solche wirken schon Wasser und auch Methanol. Als Hauptprodukt erhielt Meerwein aus Aceton das *asymm.* Dimethyl-äthylenoxyd (VIII); dies entspricht dem Reaktionsverlauf bei unseren obigen Versuchen. Daneben entstehen aber neue Ketone, vor allem Methyl-äthyl-keton (X). Letztere Erfahrung bringt einen wichtigen neuen Gesichtspunkt: sie ist nämlich, wie Meerwein betont, nur zu erklären durch Radikal-Wanderung, indem in dem primären Zwischenprodukt IX eines der Methyle an das Methylen springt. Auf Grund dieser



Erfahrung hält Meerwein es für wahrscheinlich, daß auch die von uns⁵⁾ festgestellte Bildung der Nitrophenyl-acetone als Nebenprodukte der Reaktion zwischen *o*- und *p*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan entsprechend zu erklären sei, nämlich durch Weiterreagieren der teilweise entstandenen Nitro-acetophenone mit dem Diazo-methan unter Wandern des Nitrophenyls. Wir hatten früher angenommen, daß diese Reaktion nach Schema A \rightarrow E verlief, mit schließlicher Schlotterbeck-Reaktion des Nitrophenyl-acetaldehyds; also nicht über Nitro-acetophenon (C). Diese Erklärungsweise, die in der bekannten Umlagerung von Äthylenoxyden in Aldehyde eine Parallele hatte, schien uns naheliegender als die Radikal-Wanderung, die unter den milden Versuchs-Bedingungen immerhin auffällig ist, und zu der die uns vorliegenden Tatsachen keinen zwingenden Anhalt gaben. Nachdem aber Meerweins Erfahrungen bewiesen hatten, daß solche Radikal-Wanderung tatsächlich stattfinden kann, ließen wir auf reines *o*- und *p*-Nitro-acetophenon (die in Alkohol mit Lauge nur Gelbfärbung geben) 12 Stdn. Diazo-methan in Äther einwirken und erhielten nach Verdampfen des Äthers Rückstände, die in Alkohol mit Lauge die charakteristischen intensiven Farbreaktionen der Nitrophenyl-acetone gaben, namentlich wenn bei der Reaktion Wasser oder Methanol zugegen gewesen war. Dies spricht sehr zugunsten der Meerweinschen Auffassung, der wir uns daraufhin anschließen.

Meerwein erklärt weiterhin, daß nunmehr auch die von Mosettig⁶⁾ mit Piperonal und Diazo-methan erhaltenen Ergebnisse klar sind: Ohne Katalysator entsteht im wesentlichen Acetopiperon, mit Methanol als Katalysator dagegen aus dem primär gebildeten Acetopiperon Piperonylmethyl-äthylenoxyd und daneben Piperonyl-aceton. Dies entspricht der Bildung von VIII und X aus Aceton; bei der Bildung des Piperonyl-acetons ist der Piperonylrest gewandert. Hiermit wird aber auch die zwischen Mosettig und uns⁷⁾ diskutierte Frage, nämlich „ob bei der Reaktion der

⁴⁾ H. Meerwein und W. Burneleit, B. **61**, 1840 [September 1928].

⁵⁾ Mitteil. III: B. **61**, 1110, 1116 [1928].

⁶⁾ E. Mosettig, B. **61**, 1391 [1928].

⁷⁾ B. **61**, 1952—53 [1928].

Aldehydgruppe mit Diazo-methan die Natur des Aldehyds oder die Versuchsbedingungen den entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion haben“, völlig in unserem Sinne geklärt: Man sieht, daß die Reaktion der Aldehydgruppe als solcher mit Diazo-methan durch Katalysatoren zwar unter Umständen beschleunigt werden kann, aber nicht in ihrem qualitativen Ergebnis geändert wird. Gehört der Aldehyd zum Typus des Chlorals („negativiertes Carbonyl“, „Neigung zur Vierbindigkeit“), so bildet er nach Schema D Äthylenoxyd, und damit ist die Reaktion beendet (da das entstandene Äthylenoxyd, wie von uns hervorgehoben, sich unter den Versuchsbedingungen nicht umlagert). Gehört er zum Typus des Benzaldehyds — und hierzu gehört, nach Art der Substitution, auch das Piperonal —, so bildet er in Schlotterbeckscher Reaktion das Methylketon, nach Schema C. Der Einfluß von Katalysatoren macht sich nur darin geltend, ob und inwieweit das Methylketon, soweit solches entstanden ist, mit dem Diazo-methan weiterreagiert. So bleibt im Falle des Piperonals, ohne Katalysator das Acetopiperon als Hauptprodukt erhalten, während es in Gegenwart von viel Methanol bei genügend langer Versuchsdauer größtenteils in die obengenannten Produkte übergeht. Auch unsere Erfahrungen mit *p*-Nitro-benzaldehyd, die schon mehrfach¹⁾⁷⁾ kurz erwähnt wurden und im beifolgenden Versuchsteil beschrieben sind, stehen hiermit völlig in Einklang.

Eine weitere Frage ist die, ob die Reaktion der Ketone in ihrem präparativen Ergebnis durch Katalysatoren beeinflusst wird. Das Carbonyl der Ketone ist weniger reaktionsfähig als das der Aldehyde, wobei unter Reaktionsfähigkeit offenbar die „Neigung zur Vierbindigkeit“ oder zur „Aufrichtung des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms“ zu verstehen ist, denn auf solche läuft die primäre Addition des Diazo-methans ja hinaus. Ketone wie Oxo-malonester, bei denen diese Neigung schon durch Substituenten verstärkt ist, reagieren sofort mit Diazo-methan. Bei den anderen Ketonen wird jene Neigung durch Katalysatoren verstärkt. In beiden Fällen tritt dann das „labile Zwischenstadium“ (beim Aceton IX) auf. Von diesem aus besteht dann die gleiche Alternative wie bei den Aldehyden, nämlich entweder Ringschluß zum Äthylenoxyd oder Rückbildung des Carbonyls entsprechend der Schlotterbeckschen Reaktion, was hier aber nur unter Radikal-Wanderung möglich ist. Da die Wanderung eines Radikals immerhin schwerer eintritt als die von Wasserstoff, so wird bei Ketonen, *ceteris paribus*, mehr Neigung zur Bildung von Äthylenoxyden bestehen als bei Aldehyden. Dementsprechend geben Ketone vom Typus des Acetons und der Acetophenone schon weitgehend Äthylenoxyde, während Aldehyde des gleichen Typus praktisch nur Methylketone liefern. Ist endlich die „Aufrichtungs-Neigung“ so groß, daß das Keton sofort mit Diazo-methan reagiert, so treibt sie vollends zur Äthylenoxyd-Bildung. Auch hier besteht also die Rolle des Katalysators darin, die ersten Stadien der Reaktion, bis zu dem Stadium IX, zu beschleunigen⁸⁾; eine Lenkbarkeit des weiteren Verlaufes durch Katalyse lassen die bisher vorliegenden Tatsachen nicht erkennen.

⁸⁾ Die beschleunigende Wirkung von Hydroxyl-Verbindungen wird von Meerwein darauf zurückgeführt, daß sie das Dipolmoment des Carbonyls und damit seine Additionsfähigkeit vergrößern. Dies ist zweifellos zutreffend. Wir glauben aber, daß bei dem von Meerwein beschriebenen Einfluß des Wassers auf das Versuchsbild beim

Als drittes Beispiel eines leicht reagierenden Ketons wurde Isatin, also ebenfalls ein Derivat einer α -Ketonsäure, mit Diazo-methan behandelt. Diese Reaktion ist bereits von Heller⁹⁾ durchgeführt worden; wir wiederholten sie, um Vergleichs-Objekte für die entsprechende Reaktion des *N*-Oxy-isatins zu gewinnen, und weil die von uns aufgefundenen allgemeinen Regeln eine genauere Erkenntnis des Reaktionsverlaufes versprachen. Heller erhielt als Hauptprodukt das schon von Madelung¹⁰⁾ auf anderem Wege gewonnene 2,3-Dioxy-chinolin (XV); daneben beschreibt er andere Reaktionsprodukte, so einen Stoff vom Schmp. 175⁰, der aus dem letzten Äther-Rückstand des Reaktionsgemisches isoliert wurde, und für den keine Konstitution angegeben wird, ferner einen Stoff vom Schmp. 190–192⁰, anscheinend identisch mit einem in der zweiten Abhandlung erwähnten vom Schmp. 189–190⁰, welcher dort als das Dioxy-isochinolin (XX) angesprochen wird.

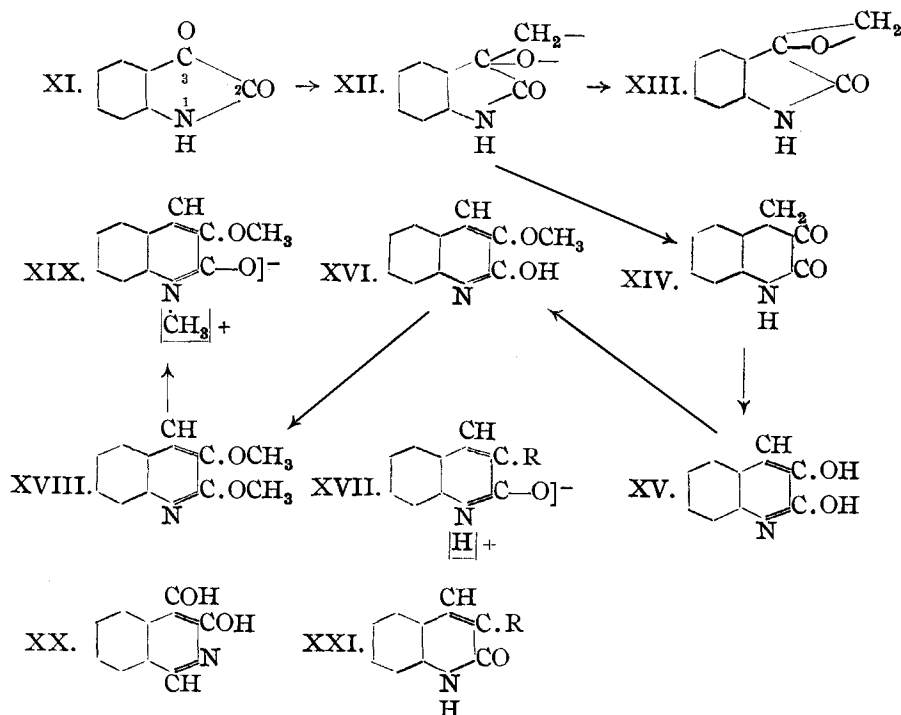
Wir konnten erwarten, daß die wirkliche Ketogruppe des Isatins (XI), nämlich die 3-ständige, mit dem Diazo-methan reagieren und zunächst das „Zwischenstadium“ XII liefern würde, und daß dieses dann zum Teil in das Äthylenoxyd XIII übergehen würde, zum Teil sich über XIV in das Dioxy-chinolin umlagere¹¹⁾. Unsere Versuche bestätigten dies völlig: Der Stoff vom Schmp. 175⁰ ist das Äthylenoxyd XIII und wird als solches

Aceton noch ein zweiter Faktor im Spiele ist. Unsere Ansicht gründet sich zum Teil auf Beobachtungen, die schon früher, sowie am Anfang dieser Abhandlung mitgeteilt wurden, zum Teil auf Versuche, die noch nicht genügend abgeschlossen sind, um in vorliegende Abhandlung aufgenommen werden zu können. Wie gezeigt, bilden Chloral und Oxomalonester mit Diazo-methan sofort Additionsverbindungen, die aber in verd. ätherischer Lösung ziemlich beständig sind und erst nach Wegdampfen des Äthers (am besten unter vermindertem Druck) unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung zerfallen. Nachträglicher Wasser-Zusatz ändert das Versuchsbild nicht wesentlich; verwendet man dagegen von vornherein die Hydrate, so reagieren diese unter sofortiger lebhafter Stickstoff-Entwicklung, bilden also jene Additionsverbindungen anscheinend gar nicht erst. Monochlor-aceton, in welchem die innermolekulare Beeinflussung des Carbonyls schwächer ist, addiert Diazo-methan etwas langsamer; im übrigen ist das Versuchsbild das gleiche und das Hauptprodukt auch hier das Äthylenoxyd. Endlich verhält sich auch Aceton ebenso: es reagiert auch ohne Katalysator mit Diazo-methan, nur eben ohne Stickstoff-Entwicklung, in bloßer Additions-Reaktion, die hier, wie zu erwarten, noch etwas träger ist; während die Stickstoff-Entwicklung auch hier erst nach Wegdampfen des Äthers einsetzt. Die Wirkung des Wassers bezieht sich also nicht nur auf die Additions-Fähigkeit des Carbonyls in kinetischer Hinsicht, sondern wesentlich auch auf den Chemismus der Addition des Diazo-methans. Faßt man die Additionsverbindungen als Dihydro-furodiazole auf, so kommt man zu der Vorstellung, daß das am Carbonyl addierte Wasser die Ausbildung des Furodiazol-Ringes verhindert und dadurch eine Hand in Hand mit der Addition gehende Stickstoff-Abspaltung erzwingt; während dem einmal vorliegenden Ringsystem Wasser nicht mehr viel anhaben kann. Die Furodiazol-Formel für die Additionsverbindungen ist im übrigen nicht bewiesen; man kann auch an Diazonium-betaine oder Diazo-carbinole denken. — Wir hoffen, die angedeuteten Versuche bald mitteilen zu können.

⁹⁾ G. Heller, B. **52**, 742 [1919], **59**, 706 [1926].

¹⁰⁾ W. Madelung, B. **45**, 3522 [1912].

¹¹⁾ Vor Erscheinen der Meerweinschen Arbeit nahmen wir an, daß XII sich nach Schema E umlagere und in dem entstandenen Oxy-methylen-oxindol dann Wasserstoff und 2-Carbonyl den Platz tauschten. Diese Auffassung hatte eine Parallele in der Beobachtung von Ellinger, B. **37**, 2561 [1904], wonach aus Indol mit Chloroform und



durch Bildung eines Chlorhydrins charakterisiert; daneben erhielten auch wir das 2,3-Dioxy-chinolin, jedoch stets neben erheblichen Mengen seines, durch methylierende Wirkung des Diazo-methans entstehenden, Mono-methyläthers XVI; dieser schmilzt bei 194° und dürfte mit dem zweiten Nebenprodukt Hellers identisch sein, da auch er aus dem Reaktionsgemisch als Natriumsalz abgeschieden wird.

Die Festlegung der Konstitution XVI erforderte eine zusammenhängende Untersuchung des 2,3-Dioxy-chinolins, die auch im Vergleich mit den Thiochromon-diolen (siehe voranstehende Abhandlung) wegen der Tautomerie-Fragen von Interesse schien. Da beim Thiochromon-diol durch Diazo-methan zuerst das 2-ständige Hydroxyl methyliert wird, lag es nahe, das Gleiche auch beim Dioxy-chinolin anzunehmen, zumal auch der aus ihm entstehende Mono-methyläther ein schwerlösliches Natriumsalz bildet. Dagegen spricht aber, daß dieser Mono-methyläther durch konz. Salzsäure nur äußerst schwer verseift wird, und vor allem, daß er keine Farbreaktion mit Ferrichlorid gibt. Da der 2-Methyläther des Thiochromon-diols intensive Ferrichlorid-Reaktion gibt, der 3-Methyläther dagegen nicht, und da Carbestyryl die Reaktion nicht gibt, wohl aber das 3-Oxy-chinolin (wo die Farbe braunrot ist, ähnlich wie bei den Chromonolen und Thiochromonolen), so muß auch hier der 3-Methyläther XVI vorliegen. Damit zeigt aber die Reaktion mit Diazo-methan, daß im Dioxy-chinolin das 2-ständige Hydroxyl weniger reaktionsfähig, weniger sauer ist als das 3-ständige, und weniger sauer als das 2-ständige im Thiochromon-diol, wo das Verhältnis umgekehrt ist. Offenbar hängt dies zusammen mit der Möglichkeit zur Tautomerie zwischen Stellung 1 und 2, die

Alkali neben 3-Indol-aldehyd auch 3-Chlor-chinolin entsteht. Trotzdem ziehen wir jetzt die Annahme vor, daß sich XII entsprechend $IX \rightarrow X$ umlagert, wobei der Phenylrest an das Methylen wandert und so XIV bildet.

beim Thiochromon-diol wegfällt. Auch Carbestyryl, welches nur in Stellung 2 Sauerstoff trägt, ist nur ziemlich schwach sauer; deshalb und aus anderen Gründen ist schon öfters angenommen worden¹²⁾, daß es nicht einfach als 2-Oxy-chinolin, sondern in Lösungen in einem Gleichgewicht vorliegt, welches weitgehend zugunsten der Chinolon-Form XXI ($R = H$) verschoben ist. Gegen Formel XXI spricht aber die allgemeine Neigung solcher Ringsysteme zum „aromatischen“ Zustand, d. h. zu inaktivierten konjugierten Ring-Doppelbindungen; auch zeigte Tschitschibabin¹³⁾, daß α -Oxy-pyridin bei der Acylierung ausschließlich O-Acyl-Derivate (von basischem Charakter) liefert, also nicht als Pyridon reagiert. Wir bevorzugen daher¹⁴⁾ für die tautomere Form, statt XXI, die betain-artige Formulierung XVII, welche mit der Chinolon-Formel XXI die gegenseitige Lage aller Atomkerne, mit der Oxy-Formel die Bindungsverhältnisse, also das Elektronen-System, gemeinsam hat und allen Tatsachen gerecht wird. Für sie spricht auch, daß der Schmelzpunkt aller derjenigen Stoffe unserer Versuchsreihe, für welche sie in Frage kommt, viel höher ist als der der echten Chinolin-Derivate derselben Reihe. — Um der Tautomerie-Frage aus dem Wege zu gehen, wird man das 2,3-Dioxy-chinolin besser „3-Oxy-carbestyryl“ nennen.

Diesen Auffassungen entsprechen folgende weitere Tatsachen: Der Mono-methyläther (XVI oder tautomer XVII, $R = O.CH_3$) ist nur ziemlich schwach sauer und wird durch Diazo-methan in Abwesenheit von Wasser kaum, bei Gegenwart von etwas Wasser langsam weitermethyliert zu dem Dimethyläther XVIII, welcher flüssig und, als echtes Chinolin-Derivat, ausgesprochen basisch ist, sich aber freiwillig in die isomere 1,3-Dimethyl-Verbindung XIX umlagert, welche fest und kaum basisch ist. Alles dies entspricht völlig den Erfahrungen von H. Meyer¹⁵⁾ beim Carbestyryl. In das Oxy-carbestyryl läßt sich ein Acyl sehr leicht einführen (vergl. Heller über das Mono-acetylderivat); da diese Mono-acylderivate keine Eisenchlorid-Reaktion geben, so müssen sie ebenfalls die 3-substituierten Derivate sein. Durch Lauge wird dieses Acyl sehr leicht wieder abgespalten. Bei kräftiger Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin entsteht ein (niedrig schmelzendes) Di-benzoylderivat; nach den angezogenen Ergebnissen von Tschitschibabin ist anzunehmen, daß es sich um das 2,3-Dibenzoylderivat handelt. Hier ist durch konz. Säure das 2-ständige, durch Lauge wieder das 3-ständige Acyl abzuspalten. Für das in den Mono-methyläther XVI einzuführende Benzoyl gilt das Gleiche wie für das zweite, in das Oxy-carbestyryl eintretende Benzoyl. Nicht ganz in Einklang mit dem Gesamtbilde steht die Tatsache, daß das Mono-benzoylderivat nicht merkbar sauer, das Di-benzoylderivat nicht merkbar basisch ist. In beiden Fällen könnten sterische Einflüsse maßgebend sein.

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Ketonen und Diazo-methan wird, im Rahmen des gesamten Arbeitsprogramms, fortgesetzt. Wir be-

¹²⁾ Über Carbestyryl und einschlägiges Schrifttum siehe Meyer-Jacobson, Bd. II, 3, 968.

¹³⁾ Tschitschibabin und Szokow, B. 58, 2650 [1925].

¹⁴⁾ Dies hängt zusammen mit viel allgemeineren Anschauungen, vergl. Fußnote 5 in der Abhandlung über Thiochromon-diole. Ein Formelpaar wie XVII und XXI bezeichnet nicht zwei verschiedene, tautomere Molekelarten, sondern nur eine, und gibt für diese die Grenzen an, zwischen denen ihre Elektronen-Bewegung liegen kann. Die andere, tautomere Molekelart wird bei dem Dioxy-chinolin durch Formel XV wiedergegeben. — Bei acyclischen Amiden und bei Lactamen gesättigter Säuren dürfte die gewöhnliche Schreibweise der $NH.CO$ -Gruppe die richtigere sein. In Fällen wie XVII wird die Ausbildung des Betain-Bindungssystems durch die „Inaktivierung“ der Ring-Doppelbindung unterstützt.

¹⁵⁾ Hans Meyer, Monatsh. Chem. 26, 1317 [1905], 34, 1175, 1178 [1913].

absichtigen nicht, wie Meerwein, den Einfluß von Katalysatoren auf die Kinetik der Reaktion zu untersuchen, sondern den Einfluß konstitutioneller Faktoren auf den qualitativen Reaktionsverlauf einschließlich der Zwischenstufen weiter zu verfolgen, u. a. auch bei Ketonen, entsprechend unseren seit mehr als Jahresfrist veröffentlichten Problemstellungen.

Beschreibung der Versuche.

p-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan¹⁶⁾.

10 g Aldehyd wurden mit etwa 1½ Mol. ätherischer Diazo-methan-Lösung 3–4 Stdn. reagieren lassen, dann die Lösung eingengt und 6-mal mit dem gleichen Raumteil Natriumbisulfit-Lösung durchgeschüttelt. Die vereinigten Bisulfit-Auszüge wurden mit Natriumcarbonat zersetzt, mit Wasser verdünnt und mit einer Spur *p*-Nitro-acetophenon angeimpft, worauf die Ausscheidung bald krystallisierte. Der abgesaugte Niederschlag wurde in Methanol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und wie oben verfahren. Die nunmehrige Ausscheidung gab aus Methanol reines *p*-Nitro-acetophenon: Schmp. 80°, in Alkohol mit Lauge zunächst nur rötlich-gelbe Färbung.

Die vereinigten wäßrigen Filtrate enthielten Tröpfchen eines Öles suspendiert, das bei Animpfen mit *p*-Nitrophenyl-aceton krystallisierte; das Filtrat gab durch Ausäthern eine weitere Menge davon. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurde reines *p*-Nitrophenyl-aceton erhalten, fast farblose Krystalle, Schmp. 62°, die in Methanol mit einem Tropfen Lauge intensiv bordeauxrote Färbung gaben.

Die mit Bisulfit ausgeschüttelte, ursprüngliche ätherische Lösung gab nach Trocknen und Verdampfen des Äthers einen Rückstand, der in der Kälte größtenteils krystallisierte. Aus Methanol wurde daraus durch 1- oder 2-maliges Umkrystallisieren reines *p*-Nitrophenyl-äthylenoxyd gewonnen. Die methylalkoholischen Mutterlaugen gaben ein rötliches Öl.

Ausbeuten: Ohne Zusätze: 3,8 g *p*-Nitrophenyl-äthylenoxyd, 2,6 g *p*-Nitro-acetophenon, 0,3 g *p*-Nitrophenyl-aceton, 2,2 g Öl. Bei Zusatz des gleichen Raumteiles Methanol zum Reaktionsgemisch: 3,4 g *p*-Nitrophenyl-äthylenoxyd, 2,6 g *p*-Nitro-acetophenon, 0,6 g *p*-Nitrophenyl-aceton, 2,8 g Öl. Der Methanol-Zusatz erhöht also die Ausbeuten an Nitrophenyl-aceton, ohne die an Nitrophenyl-äthylenoxyd und Nitro-acetophenon über die Schwankungsgrenzen zu verändern. Die Ausbeuten an Nitrophenyl-aceton sind in allen Fällen gering, weil der Reaktion nur die zur Umsetzung des Aldehyds nötige Zeit gelassen wurde¹⁷⁾. Das außerdem zu erwartende Nitrophenyl-methyl-äthylenoxyd kann in dem „Öl“ enthalten sein; bei dem Versuch mit Methanol-Zusatz muß mehr davon entstehen, daher auch mehr Nitrophenyl-äthylenoxyd im Öl bleiben.

p-Nitrophenyl-äthylenoxyd: Aus Methanol fast farblose Prismen, Schmp. 84–85°. Bei Atmosphären-Druck erhitzt, gerät der Stoff ins Sieden, ohne Verpuffung oder wesentliche Zersetzung, kein Geruch nach Form-aldehyd. Betupfen mit konz. Schwefelsäure verändert nur lokal; bei reich-

¹⁶⁾ Schon Hans Meyer, Monatsh. Chem. **26**, 1301 [1905], hat festgestellt, daß bei dieser Reaktion zwei Stoffe nebeneinander entstehen, von denen der eine *p*-Nitro-acetophenon ist.

¹⁷⁾ Dies geschah absichtlich, da es uns auf den Einfluß des Katalysators auf die Reaktion des Aldehyds, also auf die Ausbeuten an den aus diesem primär entstehenden Produkten, ankam.

licherem Zusatz von Schwefelsäure ziemlich heftige Reaktion unter Schwarzfärbung und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei Schütteln mit konz. Salzsäure tritt Verflüssigung zum Chlorhydrin ein; bei Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure kein Geruch nach Formaldehyd. Die Anlagerung von Chlorwasserstoff, Benzoylchlorid, Essigsäure-anhydrid läßt sich wie bei gewöhnlichen Äthylenoxyden durchführen; allerdings wurde bisher keines dieser Anlagerungsprodukte krystallisiert erhalten. Dies ganze Verhalten, im Vergleich mit dem *ortho*-Isomeren, zeigt den großen Unterschied zwischen *o*- und *p*-ständiger Nitrogruppe.

0.1434 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1572 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 735 mm kor.).

C₈H₇O₃N. Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5. Gef. C 58.2, H 4.6, N 8.8.

p-Nitrophenyl-aceton wurde zum Vergleich aus *p*-Nitrophenyl-acetaldehyd (Darstellung nach Weerman¹⁸), Schmp. 85°) mit Diazomethan dargestellt. Schmp. und Misch-Schmp. 62°.

0.1064 g Sbst.: 0.2362 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.3, H 5.1. Gef. C 60.5, H 5.0.

Äthylenoxyd-1.1-dicarbonsäure-ester (I).

In die ätherische Diazo-methan-Lösung aus 20 ccm Nitroso-methylurethan wurden unter Kühlung 15 g Mesoxalsäure-ester eingetragen. Die Krystalle lösten sich unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung. Nach 2 Stdn. wurde die Lösung mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert: Vorlauf 0.8—1 g; Hauptfraktion 12 g vom Sdp.₁₆ 127—128°; Rückstand 1—2 g braunes Öl.

Bei Verwendung von Oxo-malonester statt Mesoxalsäure-ester tritt beim Hinzufügen zur Diazo-methan-Lösung zwar lebhafte Reaktion, aber keine wesentliche Stickstoff-Entwicklung ein. Diese beginnt erst, wenn, nach 2 Stdn., der Äther bei Atmosphären-Druck abdestilliert wird, und setzt plötzlich mit großer Lebhaftigkeit ein, wenn fast aller Äther verdampft ist und der Rückstand eine Temperatur von etwa 40° erreicht hat. Im übrigen ist das Versuchs-Ergebnis das gleiche.

Die Hauptfraktion, der Äthylenoxyd-dicarbonsäure-ester, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Er löst sich in kalter 2-n. Lauge nicht, beim Kochen allmählich unter Gelbfärbung und Alkohol-Geruch, beim Ansäuern Entwicklung von Kohlendioxyd.

0.0781 g Sbst. (mehrfach rektifiziert): 0.1458 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₈H₁₂O₅. Ber. C 51.0, H 6.4. Gef. C 50.9, H 6.4.

Äthylenchlorhydrin-1.1-dicarbonsäure-ester.

5 g Äthylenoxyd-dicarbonsäure-ester wurden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst und das Gemisch unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach etwa 2 Stdn. wurde in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die Äther-Lösung mit Wasser, Soda-Lösung und wieder Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand gab bei Vakuum-Destillation 4 g eines farblosen Öles

¹⁸⁾ Weerman, A. 401, 19 [1913].

von schwachem Geruch und Sdp.₁₅ 132–133°. Das Produkt reagiert auch in Gegenwart von Wasser nicht mit Diazo-methan; es war, wie die Analyse zeigt, noch nicht völlig rein; weiteres Rektifizieren führte nicht zu besser stimmenden Werten.

0.1315 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0730 g H₂O, 0.0185 g Cl.

C₈H₁₃O₆Cl. Ber. C 42.8, H 5.8, Cl 15.8. Gef. C 43.3, H 6.2, Cl 14.1.

Der Äthylenoxyd-dicarbonssäure-ester vereinigt sich in Gegenwart von etwas Ferrichlorid unter Wärme-Entwicklung mit Essigsäure-anhydrid. Das entstandene Produkt siedet unter 11 mm bei 152–156°.

Äthylenoxyd IV aus Alloxan.

Schmp. von Biltz und Paetzold zu 170°, von uns meist etwas höher, bis 176°, gefunden. Das Chlorhydrin (VI) zeigt das von den genannten Autoren unter der isomeren Formel V beschriebene Verhalten. Das Äthylenoxyd krystallisiert aus Essigsäure-anhydrid nach 2 Min. langem Kochen unverändert wieder aus; bei Zusatz von etwas Ferrichlorid tritt jedoch schon in der Kälte Reaktion unter merklicher Erwärmung ein. Das Äthylenoxyd löst sich, im Gegensatz zu I, in sehr wenig 2-n. Lauge unter auffällig starker Wärme-Entwicklung. Die unter Kühlung bereitete Lösung bleibt in der Kälte klar (beim Ansäuern Kohlendioxyd); beim Kochen wird ein Öl ausgeschieden, das sich in reinem Wasser leicht, in Äther nicht löst. Vermutlich handelt es sich um Übergänge in die Uracil- oder auch Hydantoin-Reihe. Beim Kochen des Äthylenoxyds mit viel verd. Lauge beobachteten auch wir, wie Biltz und Paetzold, Geruch nach Formaldehyd.

Diacetyl-glykol VII: 2 g des Äthylenoxyds IV in 10–15 ccm Essigsäure-anhydrid wurden mit einer Spatelspitze wasser-freien Ferrichlorids erwärmt, wobei oft plötzlich Reaktion und Farbumschlag eintritt; im ganzen wurde 1 Min. gekocht, dann das überschüssige Anhydrid mit Soda-Lösung zerstört, die ausgeschiedene Masse mit verd. Salzsäure ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus Butylalkohol krystallisiert. Derbe Krystalle, Schmp. 97°. Ausbeute 1.7 g. Unlöslich in Ligroin, schwer in Äther, leicht in Alkohol und heißem Wasser.

0.1556 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 744 mm corr.).

C₁₁H₁₄O₇N₂. Ber. N 9.8. Gef. N 10.0.

Benzoylderivat des Chlorhydrins VI: Aus IV oder VI in Pyridin durch kurzes Aufkochen mit Benzoylchlorid. Ausbeute aus IV etwa 70%. Feine, farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp. 173–174°.

0.1459 g Sbst.: 0.2783 g CO₂, 0.0550 g H₂O, 0.0158 g Cl.

C₁₄H₁₃O₅N₂Cl. Ber. C 51.8, H 4.0, Cl 10.9. Gef. C 52.0, H 4.2, Cl 10.8.

Isatin und Diazo-methan.

10 g feingepulvertes Isatin wurden in 100 ccm absol. Äther suspendiert, die ätherische Diazo-methan-Lösung aus 18 ccm reinem Nitroso-methylurethan bei –5° zugefügt und unter öfterem Umschütteln 3–4 Stdn. bei –5° reagieren lassen. Die graue, ungelöste Substanz wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt, wobei das Oxy-carbostyryl in die Soda-Lösung geht, während sich gleichzeitig Flocken vom Natriumsalz des Monomethyläthers ausscheiden, von denen abfiltriert wurde. Weiterverarbeitung der Äther-Lösung siehe unten. Die Soda-Auszüge wurden mit

konz. Salzsäure angesäuert, das ausgefällte Oxy-carbostyryl nach Stehen über Nacht abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der ursprünglich ungelöste Anteil des Reaktionsgemisches wurde zusammen mit dem eben erwähnten Natriumsalz in heißer 2-n. Natronlauge gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei feiner Nadeln vom Natriumsalz des Mono-methyläthers. Das Filtrat gab beim Ansäuern, neben wenig Oxy-carbostyryl, das unveränderte Isatin. Das Natriumsalz des Mono-methyläthers wurde mit verd. Salzsäure umgesetzt und mit Wasser erhitzt, bis alles, außer Verunreinigungen, gelöst war. Nach Filtrieren in der Hitze und Erkalten krystallisierte der wasser-haltige Mono-methyläther in glitzernden Nadeln.

Die mit Soda-Lösung ausgeschüttelte Äther-Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Benzol krystallisiert: Feine, gelbliche Nadelchen des Äthylenoxyds XIII.

Ausbeuten: 2—3 g reines Oxy-carbostyryl; 1.5—6.2 g reiner, wasser-freier Mono-methyläther; 1.5—1.8 g reines Äthylenoxyd. Je länger die Einwirkungszeit des Diazomethans und je mehr Wasser oder Methanol zugegen ist, desto vollständiger wird das Isatin umgesetzt, desto weitgehender wird aber auch das entstandene Oxy-carbostyryl zum Mono-methyläther weitermethyliert; das obige Ausbeute-Maximum an letzterem entspricht einem Minimum an unverändertem Isatin. Das glatte Anfallen von Oxy-carbostyryl als Hauptprodukt, das Heller erhielt, trat bei unseren Versuchen nicht ein.

Äthylenoxyd XIII: Aus Benzol schwach gelbliche Nadelchen, Schmp. 175°. Keine Farbreaktion mit Ferrichlorid, keine Reaktion mit o-Nitrophenyl-hydrazin. 2-n. Soda-Lösung löst kalt nicht, beim Kochen Verharzung. 2-n. Lauge löst sofort unter Erwärmung und Dunkelfärbung. 60-proz. Schwefelsäure löst schon in der Kälte allmählich, beim Kochen Geruch nach Formaldehyd; nach Verdünnen mit Wasser flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen gegen 120° sich zersetzt, bei Versuchen zur Umkrystallisation verharzt und auf Ferrichlorid reduzierend wirkt. Möglicherweise liegt hier Methylen-bis-dioxindol vor.

0.1373 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0543 g H₂O.

C₆H₈O₂N. Ber. C 67.1, H 4.4. Gef. C 67.0, H 4.5.

3-Chlormethyl-2,3-dioxy-indolin: 0.2 g des Äthylenoxyds XIII wurden mit 3 ccm konz. Salzsäure übergossen, wobei unter starker Erwärmung Lösung eintrat, gleichzeitig aber Ausscheidung des Chlorhydrins in derben, farblosen Krystallen. Nach 10 Min. wurden 15 ccm Wasser zugefügt und nach einiger Zeit abgesaugt. Das Filtrat ist gelb und enthält wahrscheinlich den gleichen Stoff, der aus XIII mit 60-proz. Schwefelsäure entsteht. Das Chlorhydrin bildet aus Butylalkohol farblose, derbe Nadeln, Schmp. 182—183° unter lebhafter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Äther, schwer in Benzol und Chloroform. Die kalte alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat-Lösung zunächst keine Ausscheidung; erst nach einiger Zeit, schneller bei Erhitzen, tritt Fällung von Silberchlorid ein. Der Chlorwasserstoff ist also nicht zu einem Hydrochlorid, sondern in organischer Bindung aufgenommen. Keine Farbreaktion mit Ferrichlorid, mit Benzoylchlorid in Pyridin Verharzung, mit Lauge ähnliches Bild wie bei dem Äthylenoxyd.

0.1360 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.0490 g H₂O, 0.0244 g Cl.

C₆H₈O₂NCl. Ber. C 54.7, H 4.1, Cl 17.9. Gef. C 54.8, H 4.0, Cl 17.9.

3-Oxy-carbostyryl (XV oder XVII, R = OH): Feine Blättchen vom Schmp. 257—258°. Die alkohol. Lösung gibt, wie schon von Madelung und Heller hervorgehoben, mit Ferrichlorid dunkelblaugrüne Färbung, ähnlich der des Thiochromon-diols. Das Oxy-carbostyryl geht, im Gegensatz zu

seinem Mono-methyläther, in frisch gereinigtem Zustand¹⁹⁾ in kalter 2-n. Natronlauge oder auch 2-n. Soda-Lösung glatt und klar in Lösung. In Chloroform-Lösung wird Brom ohne Bromwasserstoff-Entwicklung zu einem roten, schwer löslichen Produkt addiert, das mit Alkohol in ein farbloses Brom-Substitutionsprodukt übergeht; letzteres gibt Ferrichlorid-Reaktion.

3-[Benzoyl-oxy]-carbostyryl: Durch kurzes Aufkochen von Oxy-carbostyryl mit 1 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin; Abtrennung des Oxy-carbostyrils und des Dibenzoylderivates durch Auskochen mit etwas Alkohol. Aus Eisessig farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 286—287°. Schwerlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton. In Alkohol mit Ferrichlorid keine Farbreaktion. 2-n. Lauge löst kalt nur sehr langsam, heiß schnell; in beiden Fällen wird beim Ansäuern ein Gemisch von Oxy-carbostyryl und Benzoesäure ausgeschieden. Wegen dieser leichten Verseifbarkeit ist die Monobenzoylverbindung nach Schotten-Baumann nur in schlechter Ausbeute zu gewinnen; Schmp. und Misch-Schmp. 286—287°.

0.1339 g Sbst.: 0.3546 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N. Ber. C 72.4, H 4.2. Gef. C 72.2, H 4.3.

Dibenzoylderivat: Aus Oxy-carbostyryl in Pyridin durch 3 Min. langes Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid. Nach Ausschütteln mit Soda-Lösung wird das Öl mit Äther aufgenommen, die Äther-Lösung mehrfach mit verd. Salzsäure gewaschen, getrocknet und der Äther verdampft: der Rückstand krystallisiert beim Kühlen und Anreiben. Aus Petroläther farblose Platten, Schmp. 45—46°. Leicht löslich in den meisten Mitteln. 2-n. Lauge löst allmählich; bei Ansäuern Ausscheidung von Benzoesäure und einem Stoff, der Ferrichlorid-Reaktion gibt und von Oxy-carbostyryl verschieden ist, offenbar das 2-Monobenzoylderivat. Konz. Salzsäure verseift zum 3-Benzoylderivat, das mittels Soda-Lösung von der Benzoesäure getrennt und identifiziert wurde.

0.1354 g Sbst.: 0.3702 g CO₂, 0.0530 g H₂O

C₂₃H₁₅O₄N. Ber. C 74.3, H 4.1. Gef. C 74.6, H 4.4.

3-Acetoxy-carbostyryl: Von Heller beschrieben. Schmp. 211°. Die mit Lauge erhaltene Lösung scheidet auf Ansäuern Oxy-carbostyryl aus.

3-Methoxy-carbostyryl (XVI oder tautomer XVII, R = OCH₃). Gewinnung aus Isatin siehe oben. Wurde auch aus isoliertem Oxy-carbostyryl mit Diazo-methan erhalten und über das Natriumsalz isoliert. Aus Wasser glänzende, farblose Nadeln, die Krystallwasser enthalten, welches im Exsiccator schnell abgegeben wird. Schmp. wasserfrei 194°. Kaum löslich in Äther und Chloroform, leicht in heißem Alkohol. Keine Ferrichlorid-Reaktion. Konz. Salzsäure löst schon in der Kälte, beim Verdünnen Hydrolyse. 2-n. Lauge löst heiß leicht, in der Kälte fast vollständige Ausscheidung des Salzes. 2-n. Soda-Lösung verändert in der Kälte kaum, in der Siedehitze wird von nicht zu viel Soda-Lösung auch nur ein Teil gelöst und in der Kälte als Salz ausgeschieden. Kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid verändert nicht. Kochen mit konz. Salzsäure führt erst nach etwa 8 Stdn. zu merkbarer

¹⁹⁾ Ein länger aufbewahrtes Präparat gab mit 2-n. Natronlauge zu einem erheblichen Teile Ausscheidung eines Natriumsalzes, das sich auch in der Siedehitze nicht öste und selbst in siedender verdünnter Lauge oder Wasser unverändert blieb. Nach Umsetzen mit Säure erwies sich das Freigemachte aber, nach Umkrystallisieren aus Alkohol, als Oxy-carbostyryl mit allen seinen Eigenschaften, das sich nunmehr in kalter 2-n. Lauge oder Soda-Lösung glatt löste. Vielleicht hängt diese Anomalie mit der Tautomerie zusammen. Auch Heller scheint, nach seinen wechselnden Angaben über die Löslichkeit des Oxy-carbostyrils bzw. seines Natriumsalzes in Lauge, ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben.

Verseifung unter Rückbildung von Oxy-carbostyryl, welches von Unverändertem wie oben über die Natriumsalze getrennt und identifiziert wurde. 5 Min. langes Kochen mit 26-proz. wäßriger oder methylalkoholischer Lauge lieferte nach Ansäuern den unveränderten Stoff. Verhalten gegen Brom wie beim Oxy-carbostyryl; das Substitutionsprodukt schmilzt bei 283^0 und bildet ein schwer lösliches Natrium Salz.

0.1527 g Sbst. (wasser-frei): 0.3826 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1328 g Sbst. (wasser-frei): 9.8 ccm N (20^0 , 733 mm korrr.).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 68.5, H 5.2, N 8.0. Gef. C 68.3, H 5.2, N 8.3.

Benzoylderivat: Nach Schotten-Baumann nicht erhalten. Darstellung wie beim Dibenzoylderivat des Oxy-carbostyryls. Aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln; Schmp. $130-131^0$. Gegen 2-n. Lauge selbst beim Kochen beständig. Konz. Salzsäure verseift zu Methoxy-carbostyryl, das, mit Soda-Lösung von Benzoesäure befreit, über das Natrium Salz gereinigt und identifiziert wurde.

0.1363 g Sbst.: 0.3638 g CO_2 , 0.0578 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 73.1, H 4.7. Gef. C 72.8, H 4.7.

2.3-Dimethoxy-chinolin (XVIII) und 1-Methyl-3-methoxy-carbostyryl (XIX).

In Abwesenheit von Wasser wird 3-Oxy-carbostyryl von Diazomethan nur zum 3-Mono-methyläther methyliert, letzterer nicht angegriffen. In Gegenwart von Wasser wird auch der Methyläther unter langsamer Stickstoff-Entwicklung weitermethyliert und gelöst. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck hinterbleibt ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht wurde; es löst sich glatt in 2-n. Salzsäure, stellt also das Dimethoxy-chinolin dar. Die salzsaure Lösung gibt mit Mercurichlorid-Lösung eine schwer lösliche Komplexverbindung.

Bei längerem Stehen, schneller in der Wärme, lagert sich das Dimethoxy-chinolin in das isomere *N*-Methyl-3-methoxy-carbostyryl um, welches sich in Krystallen ausscheidet. Aus Methanol derbe Prismen, Schmp. $70-71^0$, unlöslich in 2-n. Salzsäure, löslich in konz. Salzsäure.

0.1385 g Sbst.: 9.3 ccm N (19^0 , 742 mm, korrr.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.7.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der I.-G. Farbenindustrie Elberfeld und Leverkusen danken wir auch an dieser Stelle sehr für freundliche Unterstützung.