

Ich erspare mir es, schon jetzt Vermuthungen über innere chemische Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen aufzustellen; dagegen hoffe ich, einen zusammenhangenden Bericht über die Darstellungsmethode und das chemische Verhalten desselben in Bälde bringen zu können. Was diese kleine Mittheilung anbetrifft, so bezwecke ich damit nur, mir das eingehende Studium der Reaction und der dabei hervorgehenden Verbindungen zu sichern. Versuche über die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf die Ester anderer organischer Säuren der Fettreihe sind bereits in Angriff genommen.

Paris, den 20. Juni 1887.

Laboratoire de la Chimie de l'École de Medicine.

426. Paul Friedländer und Ferd. Müller: Ueber einige Derivate des Pseudocarbostyrls.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XVIII, 1528) wurde hervorgehoben, dass sich Carbostyrl je nach der Wahl der Versuchsbedingungen in Lactam- oder Lactimäther überführen lässt. Wir haben diese Verhältnisse etwas näher untersucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

In Wasser fein vertheiltes Carbostyrl, wie man es durch schnelles Abkühlen einer heissen 1 procentigen Lösung erhält, bedarf zur völligen Lösung nahezu 4 Moleküle Aetznatron, weil das entstehende Natron-salz durch Wasser in Natronhydrat und Carbostyrl dissociirt wird und in Lösung nur bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge existenzfähig ist. Aus demselben Grunde krystallisiert auch aus einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung nach Zusatz der berechneten Menge Natronhydrat fast sämmtliches Carbostyrl als solches wieder heraus. Beim Digeriren mit Jodmethyl in der Hitze liefert nun diese Lösung wesentlich den Lactamäther des Carbostyrls neben wenig Lactimäther und zwar um so mehr von ersterem, je verdünnter die alkalische Lösung von Carbostyrl ist d. h. je mehr freies Carbostyrl sie enthält. (Beide Aether lassen sich leicht durch Destillation mit Wasserdampf und durch die Löslichkeitsdifferenz ihrer Quecksilber-chloriddoppelsalze von einander trennen.)

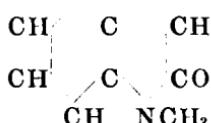
Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf das unlösliche in Alkohol nicht dissociirende Silbersalz des Carbostyrls fast nur den Lactimäther. Hiernach bilden sich:

Lactamäther, ($.NCH_3$), bei Einwirkung von Jodalkylen auf freies Carbostyrl bei Gegenwart von Alkalien.

Lactimäther, (OCH_3), durch Behandeln der nicht dissociirten Salze des Carbostyrls mit Jodalkylen.

Dieselben Verhältnisse scheinen bei einer grossen Zahl von sauerstoffhaltigen Py-Derivaten des Chinolins und auch des Pyridins vorzuliegen, so dass es unzulässig ist nach der gebräuchlichen Art des Methylirens (Jodalkyl, Alkohol und die berechnete Menge Natronhydrat) einen Schluss auf die Lactam- oder Lactimnatur solcher Verbindungen zu ziehen.

Methylpseudocarbostyrl,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Carbostyrl in 12 Theile Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von soviel Wasser, dass in der Wärme alles eben noch gelöst bleibt, und etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl (1 Molekül) unter allmählicher Zugabe einer concentrirten wässerigen Lösung (1 : 5) von 1 Molekül NaOH am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit etwas Natronlauge versetzt und mit Chloroform aufgenommen, welches das Methylpseudocarbostyrl beim Verdunsten als gelbliche Krystallmasse zurücklässt. In der alkalischen Mutterlauge bleibt regeneriertes Carbostyrl gelöst; die Ausbeute ist nach Abzug desselben nahezu quantitativ.

Durch einmaliges Umkristallisiren aus Ligroin erhält man die Verbindungen in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 71.5^0 , die sich leicht in Aceton, Alkohol und Chloroform, schwieriger in Ligroin und Wasser lösen und mit letzterem schon in der Kälte zu einem Oel zerfliessen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C 75.48	75.56 pCt.
H 5.65	5.63 >
N 8.80	9.12 >

Die Verbindung besitzt schwach basische Eigenschaften; sie bildet mit Salzsäure ein im Ueberschuss letzterer schwer lösliches durch

Wasser dissociirbares Salz, das sich mit Platinchlorid in saurer Lösung zu einem schwer löslichen Doppelsalz von der Zusammensetzung $[C_{10}H_9NO \cdot HCl]_2 PtCl_4 + 2 H_2O$ vereinigt.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	4.21	3.98 pCt.
Pt	25.86	25.35 »

Die wässerige Lösung des Aethers lässt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO + HgCl_2$ (berechnet 46.50 pCt. Hg, gefunden 46.77 Hg. pCt.) fallen, die aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Pyramiden krystallisiert und bei 189° schmilzt. Phenylhydrazin und Hydroxylamin scheinen ohne Einwirkung auf die Verbindung zu sein, ebenso wenig gelang es ein quaternäres Ammoniumsalz durch Anlagerung von JCH₃ darzustellen, doch erhält man leicht Jod- und Bromadditionsprodukte, welche 2 Atome Halogen an fünfwertigen Stickstoff gebunden enthalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischer Jodlösung, so fallen nach kurzer Zeit grünbronze glänzende Nadelchen aus, welche sich aus Alkohol ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisieren lassen, mit Wasser gekocht dagegen allmählich Jod verlieren und durch schweflige Säure oder Alkalien wieder in die Componenten gespalten werden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_9NOJ_2$.

Berechnet	Gefunden
61.45	61.59 pCt.

Der Nachweis, dass die Verbindung in der That obiger Constitutionenformel entspricht und ein Methyl an Stickstoff gebunden enthält, lässt sich auf verschiedene Weise führen.

Bei energischer Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhält man ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl, welches durch seinen charakteristischen, stechenden Geruch, sowie durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure mit Methylhydrochinolin identifiziert werden konnte, beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Kaliumpermanganat bei 30—40° dagegen bildet sich ein Körper, der durch Kochen mit Barytwasser in Methylamin und eine leicht lösliche Säure zerfällt, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, und in welchem vermutlich ein methylirtes Säureamid vorliegt. Die Analyse des nicht umkrystallisierten Platindoppelsalzes des so gewonnenen Methylamins ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.70	41.25 pCt.

Natriumamalgam führt das Methylpseudocarboxytil bei mehrtagigem Stehen in der Kälte in verdünnter alkoholischer Lösung in

zwei Reductionsproducte über, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht von einander trennen lassen. Die leicht lösliche ölige Verbindung scheint mit Methylhydrocarbostyrol $C_{10}H_{11}NO$ identisch zu sein (vergl. diese Berichte XV, 2103), während der schwer löslichen die Formel $C_{10}H_{10}NO$ resp. ein vielfaches derselben zukommt. Man erhält sie aus heissem Eisessig in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 275—276°, die sich in Alkohol und Aether fast garnicht lösen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}NO$
C. 74.54	74.66	75.00 pCt.
H. 6.83	6.70	6.25 :
N. 8.69	8.72	8.75 :

Dieses Verhalten veranlasste uns Carbostyrol selbst in derselben Weise zu behandeln. Auch hier erhielten wir in annähernd gleicher Menge ein leicht lösliches Reductionsproduct, das aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisiert und als Hydrocarbostyrol erkannt wurde, und einen in fast allen Lösungsmitteln unlöslichen, über 300° schmelzenden, indifferenten Körper, der nur durch Lösen in heissem Phenol und Ausfällen mit Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Die Analyse gab Zahlen, die auch hier am besten auf die um 1 Wasserstoffatom reichere Formel C_9H_8NO stimmten.

Ber. für C_9H_8NO	Gefunden	Ber. für C_9H_7NO
C. 73.50	73.72	73.97 pCt.
H. 6.10	5.81	5.47 :
N. 9.51	9.20	9.59 :

Wir erinnern hier an das analoge Verhalten des Aethoxycarbostyrils, das bei der Reduction ebenfalls zwei Hydroproducte liefert, den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Lactimäther des Hydrocarbostyrils (diese Berichte XV, 1424) und einen festen nicht flüchtigen Körper, dem die Formel eines Dihydroäthylcarbostyrils $C_{11}H_{13}NO$ zugeschrieben wurde (diese Berichte XV, 336). Indessen stimmen die gefundeneu Zahlen fast besser auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}NO$.

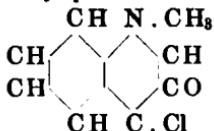
Ber. für $C_{11}H_{13}NO$	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO$
C. 75.43	75.58	75.85 pCt.
H. 7.45	7.44	6.89 :
N. 8.00	8.11	8.04 :

Diese Verbindung wurde durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure unter Bildung eines äusserst schwer löslichen Körpers verseift und wir haben uns überzeugt, dass letzterer mit dem Reductionsproduct des Carbostyrils identisch ist.

Die schwere Löslichkeit, der hohe Schmelzpunkt und das indifferente Verhalten aller dieser Reductionsproducte macht es wahr-

scheinlich, dass hierbei wenigstens 2 Moleküle zusammentreten; der Umstand, dass analoge Verbindungen sowohl aus den Lactam wie Lactimäthern entstehen spricht dafür, dass die Verkettung der Moleküle nicht durch Sauerstoff oder Stickstoffbindungen zu Stande kommt.

γ -Chlormethylpseudocarbostyryl.



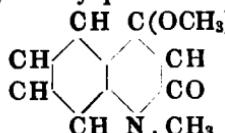
Die Darstellung dieser Verbindung aus γ -Chlorcarbostyryl¹⁾ erfolgt in derselben Weise wie beim Methylpseudocarbostyryl. Wir erhielten sie nach einmaligem Umkristallisiren aus Methylalkohol in haarförmigen weissen Nadeln, vom Schmp. 117.5°, die von Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, von Ligroin und Wasser nur schwierig aufgenommen werden und mit letzterem zu einem Oel zerfliessen. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für C ₁₀ H ₈ ClNO	Gefunden		
C 62.10	62.40	62.50	pCt.
H 4.12	4.35	4.60	,
Cl 18.32	18.78	—	,
O 7.23	—	7.02	,

Die Verbindung schliesst sich in ihrem Verhalten durchaus dem chlorfreien Product an. Hervorzuheben ist nur die Reactionsfähigkeit, welche das γ -Chloratom nach dem Eintritt der Methylgruppe in das γ -Chlorcarbostyryl erlangt hat. Während letzteres nämlich beim Kochen mit Natriumalkoholaten nicht angegriffen wird und erst beim Schmelzen mit Aetznatron Oxycarbostyryl liefert, genügt beim γ -Chlormethylpseudocarbostyryl kurzes Erwärmen mit alkoholischem Natron, um das Chloratom durch die Aethoxyl oder Methoxyloxylgruppe zu ersetzen. Offenbar sind die Spannungsverhältnisse im Pyridinring des Carbostyrils durch die partielle Umlagerung der, tertiären Kette in eine sekundäre N = C(OH) in NCH₃ — CO wesentlich verändert.

Das bei Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorcarbostyryl entstehende

γ -Methoxymethylpseudocarbostyryl



kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom

¹⁾ A. Baeyer und Fr. Bloem, diese Berichte XV, 21L7.

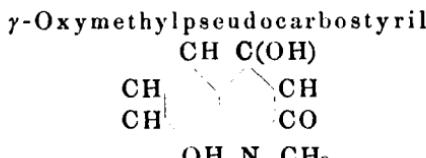
Schmp. 68°, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem und in Ligroin lösen. Es besitzt die Zusammensetzung C₁₁H₁₁NO₂.

	Berechnet	Gefunden
C	68.84	69.50 pCt.
H	5.82	6.18 »
N	7.40	7.30 »

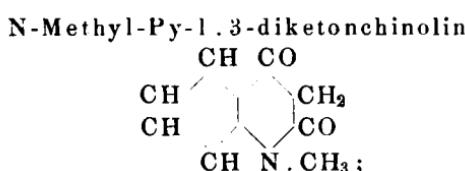
Die Verbindung zeigt stärker basische Eigenschaften, als das Methylpseudocarbostyryl, sie löst sich leicht in ganz verdünnter Salzsäure und liefert ein in überschüssiger Säure schwer lösliches Salzsäuresalz. Die Platinchloriddoppelverbindung krystallisiert in schönen, länglichen Pyramiden ohne Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für (C ₁₁ H ₁₁ NN ₂ HCl) ₂ PtCl ₄		
Pt	25.00	24.70 pCt.

Die entsprechende γ -Aethoxyverbindung aus γ -Chlorpseudocarbostyryl und äthylalkoholischem Natron dargestellt, krystallisiert aus Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 87.5°. Beide Körper werden durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bei 120° im Rohr unter Abspaltung von Chlormethyl resp. Chloräthyl verseift und liefern hierbei



oder das isomere



eine sichere experimentelle Entscheidung zwischen beiden Formeln konnte nicht erzielt werden, scheint uns übrigens auch von geringerer Bedeutung. Die Verbindung bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 259—60°, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in kaustischen Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

	Gefunden	Berechnet
C	68.19	68.55 pCt.
H	5.42	5.16 »
N	7.91	8.00 »

Sie zeigt im Wesentlichen das beim γ -Oxycarbostyrl (A. Baeyer und Bloem, diese Berichte XV, 2151) beobachtete Verhalten, als dessen am Stickstoff methylirtes Derivat sie aufzufassen ist.

So erhielten wir bei Einwirkung von salpetriger Säure eine schwer lösliche Nitrosoverbindung, welche aus Eisessig in rothen Nadeln krySTALLisiert, sich bei ca. 188° zersetzt und einen der Formel $C_{10}H_8NNO_2(NO)$ entsprechenden Stickstoffgehalt besitzt.

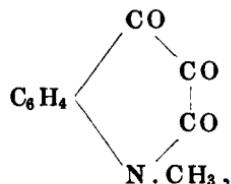
	Berechnet	Gefunden
N	13.72	13.59 pCt.

Dieselbe löst sich in kaustischen oder kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe, wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° unter Bildung von Methylpseudoisatin zersetzt und von Zinnchlorür schon bei gelindem ErwärmEN unter Abspaltung von Ammoniak zu β - γ -Dioxymethylpseudoacarbostyrl reducirt; letzteres bildet aus Alkohol umkrystallisiert in Wasser, Benzol und Chloroform schwer lösliche weisse Nadeln, die sich gegen 200° ohne zu schmelzen unter Bräunung zersetzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_8NNO_3$	Gefunden
C	62.84	62.66 pCt.
H	4.73	5.16 »
N	7.32	7.11 »

Die alkoholische Lösung lässt auf Zusatz eines Tropfens Natron einen grünblauen Niederschlag fallen, der allmählich mit gelber Farbe in Lösung geht, auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sie sich zuerst smaragdgrün, bei gelindem ErwärmEN rothgelb und enthält dann ein am Stickstoff methylirtes Pseudochinisatin



das sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löst, bei ca. $120-122^{\circ}$ schmilzt und von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird.