

Ich erspare mir es, schon jetzt Vermuthungen über innere chemische Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen aufzustellen; dagegen hoffe ich, einen zusammenhängenden 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 Pseudocarbostyrils.

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

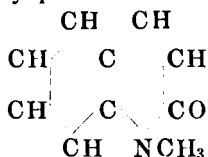
Umgekehrt erhält man durch Einwirkung von Jodmethyl auf das unlösliche in Alkohol nicht dissociirende Silbersalz des Carbostyrls fast nur den Lactimäther. Hiernach bilden sich:

Lactamäther, ($\cdot\text{NCH}_3$), 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 regenerirtes Carbostyrl gelöst; die Ausbeute ist nach Abzug desselben nahezu quantitativ.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man die Verbindungen in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 71.5° , 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 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$	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 $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ vereinigt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.21	3.98 pCt.
Pt	25.86	25.35 »

Die wässrige Lösung des Aethers lässt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Doppelverbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO} + \text{HgCl}_2$ (berechnet 46.50 pCt. Hg, gefunden 46.77 Hg. pCt.) fallen, die aus heissem Wasser in kleinen glänzenden Pyramiden krystallisirt 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 JCH_3 darzustellen, doch erhält man leicht Jod- und Bromadditionsproducte, welche 2 Atome Halogen an fünfwerthigen Stickstoff gebunden enthalten. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischer Jodlösung, so fallen nach kurzer Zeit grünbronceglänzende Nadelchen aus, welche sich aus Alkohol ohne erhebliche Zersetzung umkrystallisiren 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 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NOJ}_2$.

	Berechnet	Gefunden
	61.45	61.59 pCt.

Der Nachweis, dass die Verbindung in der That obiger Constitutionsformel 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 Oel, welches durch seinen charakteristischen, stechenden Geruch, sowie durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure mit Methylhydrochinolin identificirt werden konnte, beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Kaliumpermanganat bei $30\text{--}40^\circ$ 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 vermuthlich ein methyliertes Säureamid vorliegt. Die Analyse des nicht umkrystallisirten Platindoppelsalzes des so gewonnenen Methylamins ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.70	41.25 pCt.

Natriumamalgam führt das Methylpseudocarbostyryl bei mehrtägigem Stehen in der Kälte in verdünnter alkoholischer Lösung in

zwei Reduktionsproducte über, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht von einander trennen lassen. Die leicht lösliche ölige Verbindung scheint mit Methylhydrocarbostyryl $C_{10}H_{11}NO$ 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 $275-276^{\circ}$, die sich in Alkohol und Aether fast gar nicht lösen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{10}NO$
C. 74.54	74.66	74.82	75.00 pCt.
H 6.83	6.70	6.55	6.25 „
N 8.69	8.72	—	8.75 „

Dieses Verhalten veranlasste uns Carbostyryl selbst in derselben Weise zu behandeln. Auch hier erhielten wir in annähernd gleicher Menge ein leicht lösliches Reduktionsproduct, das aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisirt und als Hydrocarbostyryl 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 umkrystallisirt 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_9NO	Gefunden	Ber. für C_9H_8NO
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 Aethoxycarbostyryls, das bei der Reduction ebenfalls zwei Hydroproducte liefert, den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Lactimäther des Hydrocarbostyryls (diese Berichte XV, 1424) und einen festen nicht flüchtigen Körper, dem die Formel eines Dihydroäthylcarbostyryls $C_{11}H_{13}NO$ zugeschrieben wurde (diese Berichte XV, 336). Indessen stimmen die gefundenen Zahlen fast besser auf die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}NO$.

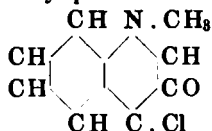
Ber. für $C_{11}H_{13}NO$	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO$
C 75.43	75.58	75.85 pCt.
H 7.45	7.44	6.89 „
N 8.00	8.11	8.04 „

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 Reduktionsproduct des Carbostyryls identisch ist.

Die schwere Löslichkeit, der hohe Schmelzpunkt und das indifferente Verhalten aller dieser Reduktionsproducte 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.



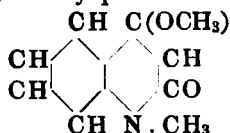
Die Darstellung dieser Verbindung aus γ -Chlorcarbostyryl¹⁾ erfolgt in derselben Weise wie beim Methylpseudocarbostyryl. Wir erhielten sie nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol in haarförmigen weissen Nadeln, vom Schmp. 117.5°, die von Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht,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

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}$	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 Methyloxygruppe zu ersetzen. Offenbar sind die Spannungsverhältnisse im Pyridinring des Carbostyryls durch die partielle Umlagerung der tertiären Kette in eine sekundäre $\text{N} = \text{C}(\text{OH})$ in $\text{NCH}_3 - \text{CO}$ wesentlich verändert.

Das bei Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorcarbostyryl entstehende

γ -Methoxymethylpseudocarbostyryl



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom

¹⁾ A. Baeyer und Fr. Bloem, diese Berichte XV, 2117.

Schmp. 68°, die sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem und in Ligroin lösen. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_2$.

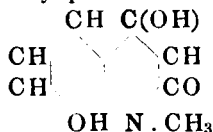
	Berechnet	Gefunden
C	68.84	69.50 pCt.
H	5.82	6.18 »
N	7.40	7.30 »

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 krystallisirt in schönen, länglichen Pyramiden ohne Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NN_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.00	24.70 pCt.

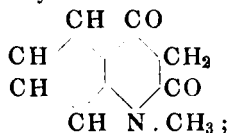
Die entsprechende γ -Aethoxyverbindung aus γ -Chlorpseudocarbostyryl und äthylalkoholischem Natron dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 87.5°. Beide Körper werden durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure bei 120° im Rohr unter Abspaltung von Chlormethyl resp. Chloräthyl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

γ -Oxymethylpseudocarbostyryl



oder das isomere

N-Methyl-Py-1,3-diketonchinolin



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 -Oxycarbostryl (A. Baeyer und Bloem, diese Berichte XV, 2151) beobachtete Verhalten, als dessen am Stickstoff methyliertes Derivat sie aufzufassen ist.

So erhielten wir bei Einwirkung von salpetriger Säure eine schwer lösliche Nitrosoverbindung, welche aus Eisessig in rothen Nadeln krystallisirt, sich bei ca. 188° zersetzt und einen der Formel $C_{10}H_8N_2O_2(NO)$ entsprechenden Stickstoffgehalt besitzt.

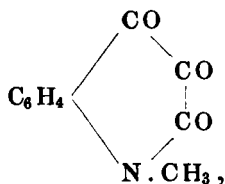
	Berechnet	Gefunden
N	13.72	13.59 pCt.

Dieselbe löst sich in kaustischen oder kohleensauren 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 -Dioxymethylpseudocarbostyryl reducirt; letzteres bildet aus Alkohol umkrystallisirt in Wasser, Benzol und Chloroform schwer lösliche weisse Nadeln, die sich gegen 200° ohne zu schmelzen unter Bräunung zersetzen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_9NO_3$	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 methyliertes Pseudochinisatin



das sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löst, bei ca. 120 — 122° schmilzt und von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird.